No. 1 u. 2.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BRUNN, TH. CURTIUS, K. ELBS,
G. FISCHER, F. FOERSTER, R. ERDMANN

UNTER SCHRIFTLEITUNG

VON

A. DANAPSKY.

NEUE FOLGE, BAND VI.

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

Inhalt.

Seite

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

155. Paul Jannasch und Friedrich Noll: Über die quantitative Bestimmung der Borsäure 1

156. Ernst Müller und Hertha Willenberg: Über Mikroelementaranalyse 24

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Adresse der Redaktion:
Prof. Dr. A. Dempwolff, Cöln a. Rh., Karolingerring 36.

Inhalt

des neunundneunzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes und zweites Heft.

(15. März 1919.)

Seite

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

155. Paul Jannasch und Friedrich Noll: Über die quantitative Bestimmung der Borsäure 1

156. Ernst Müller und Hertha Willenberg: Über Mikroelementaranalyse 34

Drittes und viertes Heft.

(16. April 1919.)

Alfred Ahlqvist: Über Carbaminglykolsäure 45

Jaroslav Milbauer und Ivan Šetlik: Über die elektrolytische Trennung des Bleis vom Chrom und über die Analyse von Chromgelb und anderen ähnlichen Mineralfarben 85

Jaroslav Milbauer und Antonin Němec: Über die Einwirkung der Schwefelsäure auf einige organische Verbindungen in homologen und isomeren Reihen . . . 93

382522

Seite

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

157. Ernst Mohr: Die Ableitung des Gesetzes der paaren Atomzahlen 106

Fünftes und sechstes Heft.

(Mai 1919.)

Ernst Heinze: Über die Reduktion der schwefligen Säure durch Schwefelwasserstoff in wäßriger Lösung . . . 109

Siebentes und achtes Heft.

(August 1919.)

Mitteilung aus den chemischen Instituten der Universitäten Heidelberg und Cöln.

August Darapsky: Über Hydrazinosäuren. Dritte Abhandlung 179

O. Hinsberg: Über Valenzzentren. IV 232

J. Pfeifer, F. Mauthner und O. Reitlinger: Über die Chlorierung des Methans 239

Neuntes bis zwölftes Heft.

(November 1919.)

A. Lipp† und E. Kovács: Zur Kenntnis des Ghedda- oder ostindischen Wachses. II. Säuren desselben 243

A. Lipp† und E. Casimir: Zur Kenntnis des Ghedda- oder ostindischen Wachses. III. Kohlenwasserstoffe und die Säuren 256

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Gießen.

K. Elbs und H. Volk: Jodierung aromatischer Amine mittels Jod und Persulfat 269

Seite

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Karlsruhe.

Jenö Tausz: Entfernung der aromatischen Kohlenwasserstoffe aus Mineralölen mit Hilfe von Trioxymethylen-Schwefelsäure 276

Paul Diergart: Zur Geschichte des Zeiseschen Merkaptans und seines Namens (1833) 281

Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Würzburg.

A. Heiduschka und W. Gareis: Beiträge zur Kenntnis des Melissylalkohols und der Melissinsäure . . . 293

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Upsala.

G. Karl Almström: Mikroanalytische Bestimmung von Kohlendioxyd und Wasser in der Gesteinsanalyse . 312

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

155. Über die quantitative Bestimmung der Borsäure:

von

Paul Jannasch und **Friedrich Noll.**

(Eingegangen am 20. September 1918.)

Die ersten Versuche, Borsäure in einem Strome von Tetrachlorkohlenstoff quantitativ zu verflüchtigen, wurden bereits von Lothar Meyer[1]) ausgeführt, ergaben aber kein positives Resultat, was auch die späteren Arbeiten von P. Jannasch und Henry F. Harwood[2]) bestätigten.

Dieselben konstatierten jedoch gleichzeitig, daß sich die Verflüchtigung der Borsäure sehr leicht erreichen läßt, wenn man dem Tetrachlorkohlenstoff ein Viertel seines Volumens Methylalkohol hinzufügt.

Darauf hin haben wir nun im besonderen untersucht, inwieweit diese Verflüchtigungsart der Borsäure zur quantitativen Bestimmung derselben verwendet werden kann.

Zu diesen Arbeiten benutzten wir zunächst die von Jannasch und Harwood angegebene Versuchsanordnung, indem wir krystallisierte Borsäure in einem Porzellanschiffchen den durch ein Verbrennungsrohr (aus glasklarem Quarz) streichenden Dämpfen von Tetrachlorkohlenstoff und Methylalkohol (4 : 1) aussetzten. Die Verdampfung dieser Mischung erfolgte in einem besonders hergestellten Vergaser (S. 6), durch welchen trockene Kohlensäure strömte. Das für diesen Versuch be-

[1]) Ber. 20, 681 (1887); Compt. rend. 104, 223—224 (1887).

[2]) Dies. Journ. [2] 80, 134 (1909).

nutzte Rohr lag zu seiner Erhitzung in einem fünfzehnflammigen Verbrennungsofen.

Die so erreichte Verflüchtigung von Borsäure setzte gleich zu Beginn des Versuchs lebhaft ein, was sich äußerlich an der Substanzabnahme im Schiffchen gut beobachten ließ, bis mit der Zeit infolge erhöhter Temperatur sich erhebliche Kohlemengen im Rohr absetzten. Um diese wieder zu beseitigen, wurde durch den Vergaser so lange Kohlensäuregas durchgeleitet, bis sämtliches Reaktionsgemisch verdrängt war und letzthin die Kohle in einem Sauerstoffstrom fortgeglüht. Auf diese Weise gelang es, nach viermaliger Wiederholung der ganzen Operation 0,5 g Borsäure auf einen sehr kleinen Rest zu reduzieren. Bemerkenswert war es, daß sich bei hoher Temperatur in dem Verbindungsrohr nahe der Vorlage vorübergehend geringe Sublimate absetzten, welche sich bei näherer Untersuchung mit der Lupe als gut ausgebildete Krystalle erwiesen. Dieselben verschwanden bei erneutem Einleiten des Reaktionsgemisches sofort wieder. Sie konnten später nicht mehr erhalten werden.

0,5000 g Borsäure hinterließen im Schiffchen einen Rückstand von 0,0071 g Substanz.

Da bei dem Tetrachlorkohlenstoff–Methylalkohol-Gemisch eine lästige Kohleausscheidung auftrat, versuchten wir nun, ob die Verflüchtigung mit Salzsäure–Methylalkohol besser verläuft. Zu diesem Zweck wurde etwas Methylalkohol unter Abkühlung mit trockenem Salzsäuregas gesättigt und der Versuch wie vorher durchgeführt. Aber auch hier stellte sich bei mäßig hoher Temperatur Ausscheidung von Kohle ein, welche im Sauerstoffstrom weggeglüht werden mußte. Außerdem störte der Wassergehalt des Salzsäure–Methylalkohols dadurch, daß sich das mitgeführte Wasser im Vergaser und im Überleitungsrohr ansammelte. Es war bei diesem Versuch gut zu beobachten, wie die Verflüchtigung der Borsäure mit Beginn der Destillation lebhaft einsetzte, jedoch mit steigender Temperatur nachließ. Auch erwies sich hier die starke Erwärmung des Rohres als die Ursache der Kohleausscheidung. Es muß noch erwähnt werden, daß die zu diesem Versuche verwendeten Porzellanschiffchen wenig geeignet waren, da die

bei höherer Temperatur schmelzende Borsäure die Glasur des Schiffchens stark angriff. Es kam deshalb für die weiteren Versuche ein Platinschiffchen zur Verwendung.

0,5000 g Borsäure hinterließen im Schiffchen einen Rückstand von 0,0071 g Substanz.

0,3000 g Borsäure lieferten nach 2 stündiger Einwirkung von Salzsäure-Methylalkohol einen noch nicht zur Verflüchtigung gelangten Rückstand von 0,0272 g.

Wie die bisherigen Versuche zeigten, ergab eine Steigerung der Temperatur eine vermehrte Kohleausscheidung und zugleich eine Verminderung des Borsäureverflüchtigungsprozesses. Auf Grund dieser Beobachtung nahmen wir nun bei dem nächsten gleichartigen Versuche die Verflüchtigung der Borsäure bei einer relativ niederen Hitze vor. Dadurch gelang es in der Tat, den gesamten Schiffcheninhalt an Borsäure binnen 20 Minuten zu verflüchtigen. Zur Verwendung kam hier ein Methylalkohol, welcher $^3/_4$ Stunden unter guter Kühlung mit Salzsäuregas gesättigt war. Eine noch auftretende geringe Ausscheidung von Kohle wurde am Ende des Versuches durch Ausglühen im Sauerstoffstrome entfernt.

0,3007 g Borsäure lieferten 0,0002 g nicht flüchtigen Rückstand, so daß der Versuch als ein quantitativer zu betrachten ist.

Der eben beschriebene Versuch wurde in der gleichen Weise wiederholt und ergab dasselbe Resultat. Die gesamte Borsäure ließ sich hier bei ganz minimaler Kohleausscheidung in einer halben Stunde quantitativ verflüchtigen. Die Kohle entfernten wir wie früher durch Sauerstoff in der Glühhitze und wogen das Schiffchen alsdann nach dem Erkalten.

0,2997 g Borsäure lieferten einen fixen Rückstand von 0,0001 g, mithin eine vollständig quantitative Verflüchtigung der angewandten Substanz.

Nachdem wir die Ursache der bei den obigen Versuchen auftretenden starken Kohleausscheidung in der Anwendung einer zu hohen Temperatur erkannt hatten, wurde nunmehr der frühere Versuch mit einem Gemisch von Tetrachlorkohlenstoff und Methylalkohol wiederholt, und zwar in dem Verhältnis der beiden Flüssigkeiten 4:1. Die Verflüchtigung gelang jetzt relativ gut und erledigte sich in 2 Stunden. Im Platinschiffchen blieb sehr wenig Kohle zurück, die man durch

Sauerstoff leicht entfernen konnte. Der endgültige Spurenrest war immer weiß, selbst bei Rotglut nicht zum Schmelzen zu bringen und verschwand durch Abrauchen mit etwas Flußsäure und Schwefelsäure, bestand also aus Kieselsäure. Zur Verflüchtigung kam geschmolzenes und dann pulverisiertes Borsäureanhydrid in Anwendung.

0,3000 g B_2O_3 gaben einen Rückstand von 0,0001 g SiO_2, mithin ebenfalls einen genauen Wert.

Da sich bei dem eben beschriebenen Versuch ohne Salzsäure diese zur Verflüchtigung der freien Borsäure als nicht unbedingt notwendig herausstellte, dagegen die Zeitdauer des Versuchs eine erheblich größere war, so mußte noch untersucht werden, ob die Ursache der Verflüchtigungsverminderung in dem Zusatz des Tetrachlorkohlenstoffs zu suchen sei. Der neue Versuch mit einer gleichen Substanzmenge wurde deshalb jetzt nur mit reinem Methylalkohol (über CaO durch 2 stündiges Kochen entwässert und destilliert) angestellt. Derselbe verlief in jeder Hinsicht zufriedenstellend. Ohne jegliche Ausscheidung von Kohle wurde innerhalb 30 Minuten die Borsäure restlos verflüchtigt. Ein minimaler Rückstand von 0,0005 g bildete dunkelgefärbte Flocken, die offenbar von einem Nebenumstand herrührten.

Verflüchtigung der Borsäure durch C_2H_5Br.

Dieser Versuch verlief vollkommen resultatlos. Bei niedriger Temperatur war von Einwirkung nichts zu bemerken und bei höherer Temperatur schmolz sie unter Einschließung von abgeschiedener Kohle, welche im Sauerstoff nur sehr schwer verbrannte.

0,1688 g B_2O_3 verloren nach 3stündigem Glühen im C_2H_5Br-Strome nur 0,0098 g an Gewicht.

Verflüchtigung der Borsäure mit CH_3J.

Der Versuch gestaltete sich wie der vorher beschriebene. Von einer Einwirkung war nichts zu bemerken und außerdem schieden sich auch bei höherer Temperatur große Mengen von Jod aus.

0,1692 g B_2O_3 erlitten nach 2 stündigem Erhitzen im CH_3J-Strome nur einen Verlust von 0,0035 g.

Verflüchtigung der Borsäure mit einem Gemisch von $CH_3OH + CH_3J$.

Nachdem wir die geringe Einwirkung von Halogenalkyl auf Borsäure konstatiert hatten, interessierte uns auch der Versuch, ob ein Zusatz von Jodmethyl die Verflüchtigung der Borsäure durch Methylalkohol beeinflußt. Das betreffende Mischungsverhältnis war 1 Teil CH_3J : 5 Teile CH_3OH. Der Versuch gelang gut. In verhältnismäßig kurzer Zeit war der gesamte Schiffcheninhalt verschwunden, ohne daß sich bei einer relativ niedrigen Temperatur namhafte Mengen Jod oder Kohle ausschieden. Die Zeitdauer von ca. 45 Minuten zur Verflüchtigung der Borsäure bedeutet gegenüber der Zeitdauer von 30 Minuten mit Methylalkohol allein eine Verzögerung, wie sie ähnlich bei dem Tetrachlorkohlenstoff–Methylalkohol-Gemisch auftrat. Man kann demnach sicher annehmen, daß sich bei der Verflüchtigung der Borsäure nur der Methylalkohol unter Borsäureesterbildung beteiligt und daß sämtliche Zusätze zu demselben einzig und allein verzögernd wirken.

0,3000 g B_2O_3 lieferten nach $^3/_4$ stündigem Erhitzen den unbeträchtlichen Rückstand von 0,0006 g.

Verflüchtigung der Borsäure in einem Strome von wasserfreiem Aceton.

Weiterhin wollten wir noch die Einwirkung von wasserfreiem Aceton kennen lernen und zwar nur an und für sich ohne jeden weiteren Zusatz. Der Versuch mißlang vollständig. Zum Beginn trat zwar eine anscheinend heftige Reaktion im Schiffchen ein, ebenso war auch an den kälteren Stellen des Verbrennungsrohres vorübergehend ein weißer Beschlag zu bemerken, so daß es schien, als ob die Verflüchtigung teilweise wirklich erfolgte, aber nach Ablauf dieser Erscheinungen konnten weitere Veränderungen an der Substanz nicht wahrgenommen werden. Bei zu starker Erhöhung der Temperatur blähte sich die Substanz auf und floß über den Rand des Schiffchens hinaus.

Der zu unseren bisherigen Verflüchtigungsversuchen benutzte Apparat besaß die folgende Anordnung (Fig. 1).

Die etwas geneigte Verbrennungsröhre *L* ist an einem Ende offen zur Einführung des Schiffchens *S*, am anderen Ende knieförmig abwärts gebogen und durch einen Schliff mit der Vorlage *C* verbunden. Die zur Verflüchtigung notwendigen Dämpfe werden in einem Vergaser *G* erzeugt, der in ein schmales Becherglas mit erwärmtem Vaselinöl oder konzentrierte Schwefelsäure eintaucht. Der Druck des bei *R* eintretenden Kohlensäurestromes verteilt sich bei *E* gleichmäßig in den Tropftrichter *T* wie in den Verdampfungsraum, was zur Folge hat, daß die aus dem Tropftrichter *T* ausfließende

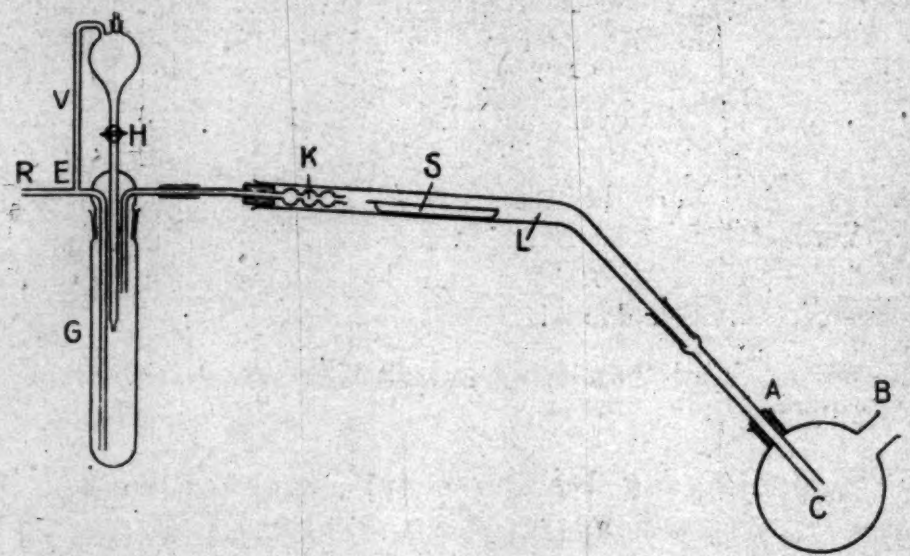


Fig. 1.

Flüssigkeit ungehindert durch Gegendruck austropfen kann. Die in die eigentliche Reaktionsröhre übertretenden Dämpfe passieren beim Eintritt eine Kugelröhre *K*, um ein Zerspringen der heißen Glasröhre durch Auftropfen kondensierter Flüssigkeit zu vermeiden. Die Heizung der Röhre bestand zuerst aus einem kleinen Verbrennungsofen, wurde jedoch später, als sich hohe Temperaturen als unzweckmäßig erwiesen, durch ein Heizschränkchen mit Seitentuben ersetzt.

Die Versuche, freie Borsäure mit Methylalkohol zu verflüchtigen, zeigten deutlich, daß der ganze Vorgang quantitativ verläuft. Um zu erfahren, ob es gelingt, die Borsäure da-

durch auch direkt aus ihren Verbindungen zu verflüchtigen, verfuhren wir, wie im folgenden beschrieben ist.

Es wurde 0,1 g Borax im Platinschiffchen abgewogen und mittels Salzsäure–Methylalkohol die Borsäure im oben beschriebenen Apparat verjagt. Der Versuch zeigte deutlich, daß die Einwirkung eine sehr heftige ist, was insbesondere an den krystallinen Beschlägen der feuchten Wände des Rohres und der Vorlage beobachtet werden konnte. Die Temperatur betrug während der ganzen Dauer des Versuchs 80—90°. Nach Verlauf von 35 Minuten wurde der Versuch abgebrochen, das Schiffchen aus der Röhre entfernt, im Trockenschrank bei 110° getrocknet und nach dem Erkalten (im Exsiccator) gewogen. Dieser Rückstand, welcher aus Natriumchlorid besteht, wurde wie folgt qualitativ auf das Vorhandensein von B_2O_3 untersucht.

Eine Messerspitze voll der Substanz kommt in ein 20 cm langes und $2^1/_2$ cm weites Reagensrohr zusammen mit 3 ccm Mythylalkohol. Nach Zusatz von 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure wird tüchtig umgeschüttelt, mit einer kleinen Bunsenflamme vorsichtig zum Sieden erwärmt und der aus dem Rohr austretende Dampf sofort angezündet. Diese Methode zeigt noch Borsäuremengen von 0,001 g deutlich an. Auch kann man bei einiger Übung an der Dauer der Flammenfärbung (nicht an der Intensität der Färbung) ungefähr auf die Menge der vorhandenen Borsäure schließen. Zu bemerken ist noch, daß eine zu große Menge von Methylalkohol infolge zu starker Verdünnung der Dämpfe den Versuch leicht mißlingen läßt. Wie mehrere in gleicher Weise vorgenommene Versuche zeigten, betrug die Dauer der Flammenfärbung von je einem Milligramm geschmolzener Borsäure ca. 10 Sekunden.

Der oben erwähnte Inhalt des Schiffchens zeigte bei der Untersuchung eine schwache, rasch verschwindende Grünfärbung der Flamme, d. h. nur eine geringe Spur von Borsäure.[1])

0,1075 g Borax lieferten 0,0597 g NaCl (Theorie = 0,0622 g NaCl).

---

[1]) Der Spurennachweis von Borsäure läßt sich noch dadurch verschärfen, daß man den Probezylinder mit einem Holzkork verschließt, in dessen Durchbohrung sich ein enges Glasröhrchen mit Kapillarrohrspitze befindet. Selbst unwägbare Mengen von Borsäure werden dann

Ein neuer Versuch sollte nun zeigen, ob die Verflüchtigung der Borsäure auch dann möglich ist, wenn diese an ein Schwermetall gebunden vorliegt. Zu diesem Zweck wurde ein Nickelborat von unbekannter Zusammensetzung verwendet. Den Versuch führten wir in der vorbeschriebenen Weise aus.

Schon bei mäßiger Temperatur (60°) war hier eine deutliche Einwirkung wahrnehmbar. Die im Schiffchen befindliche, schön hellgrüne Substanz färbte sich rasch dunkel und hatte nach Verlauf von 25 Minuten eine tiefschwarze Farbe angenommen. Da sich der Inhalt des Schiffchens von da ab nicht mehr veränderte, wurde nach 35 Minuten der Versuch abgebrochen, das Schiffchen getrocknet und gewogen. Nach dem Wiegen prüften wir den Schiffcheninhalt auf Borsäuregegenwart. Es erwies sich als absolut frei davon.

Ein in gleicher Weise ausgeführter Versuch mit einem Manganborat mißlang jedoch wider Erwarten vollständig. Es war von einer Reaktion im Schiffchen nichts zu bemerken, weder bei niederer, noch bei höherer Temperatur. Auch zeigten sich, nach Beendigung des Versuchs, in der Vorlage nur Spuren von Borsäure.

Die Abnahme von 0,3000 g Manganborat betrug hier nur 0,0009 g.

Wie der letzte Versuch zeigte, ist also ein Gemenge von Salzsäure–Methylalkohol nicht immer geeignet, die Borsäure aus allen ihren Verbindungen abzuscheiden und zu verflüchtigen. Außerdem wäre für den Fall, daß die überdestillierte Borsäure in der Vorlage entweder gewichtsanalytisch oder titrimetrisch bestimmt werden sollte, die starke Anreicherung des Destillats mit Salzsäure sehr hinderlich. Wir entschlossen uns deshalb, das Manganborat unmittelbar im Schiffchen durch eine Säure, welche mit Methylalkohol nicht flüchtig ist, umzusetzen, um dann die freie Borsäure durch Überleiten von reinem Methylalkoholdampf zu verflüchtigen. Auf diese Weise mußte sich die Borsäure aus jedem einfachen Borat verflüchtigen lassen, und außerdem gewährte eine solche Form der Methode

---

ein momentanes, deutliches Grünaufleuchten der Flammenspitze erzeugen. Nur muß der Methylalkoholdampf frühzeitig genug entzündet werden. — Obige Borsäureprobe hat sich auch im qualitativen Praktikum bei den Anfängern eingeführt und sehr bewährt.

noch den Vorteil, vollkommen salzsäurefreie Destillate zu liefern.

Der Versuch wurde zunächst mit konz. Schwefelsäure ausgeführt, um zu sehen, ob die Borsäure auf diese Weise auch quantitativ flüchtig ist.

Ein Versuch mit Manganborat verlief sehr befriedigend. Die Reaktion war äußerst lebhaft und auch ziemlich rasch innerhalb 50 Minuten beendet. Eine unangenehme Begleiterscheinung bildete im Verlaufe der Destillation das Zerplatzen kleiner, im Schiffchen entstehender Bläschen und das dadurch verursachte Herausspritzen von Flüssigkeit. Nach beendetem Versuch ergab der Schiffcheninhalt nur noch ganz schwache Flammenfärbung, während eine Probe des Destillats nur Spuren von Schwefelsäure enthielt.

Ein weiterer Versuch geschah mit einem fein pulverisierten Boracit, um zu sehen, ob auch die in Mineralien enthaltene Borsäure auf diese Weise zu destillieren ist. Zu diesem Zwecke wurden 0,3 g Boracitpulver im Schiffchen abgewogen und wie im vorhergehenden Versuch mit konzentrierter Schwefelsäure überschichtet. Auch hier ergab nach beendetem Versuch der Schiffcheninhalt nur noch geringe Borsäurereaktion. So befriedigend auch das Resultat in bezug auf die Verflüchtigung der Borsäure ausfiel, es zeigte sich doch andererseits, daß die Verwendung von Schwefelsäure wenig angenehm erscheint, da das Reaktionsgemisch durch unter Umständen heftig eintretendes Spritzen zum Teil aus dem Schiffchen geschleudert wird und so auch Analysenmaterial mit in die Vorlage gelangen kann. Ein zweiter Versuch mit dem Boracit und Schwefelsäure ergab die gleichen Resultate. Da der Boracit mit konz. Schwefelsäure erwärmt gleichzeitig Salzsäuregas entwickelt, erklärt es sich auch, daß die erwähnten Nebenerscheinungen des Spritzens hier sogar eine entsprechende Verstärkung erfahren.

Diese letzten Beobachtungen brachten uns nunmehr auf den Gedanken, die Schwefelsäure durch die nicht flüchtige Phosphorsäure zu ersetzen.

Bei der Ausführung der neuen Versuchsreihe gelangte zuerst wieder das Manganborat zur Verwendung. Die in das Platinschiffchen gebrachte Substanz bedeckten wir mit sirupöser

Phosphorsäure und leiteten in der Wärme Methylalkoholdämpfe darüber. Das Resultat fiel sehr zufriedenstellend aus, denn die Verflüchtigung der Borsäure ging völlig glatt von statten. Nach ca. $^3/_4$ Stunden unterbrachen wir den Versuch und prüften den Schiffcheninhalt auf Borsäure, vermochten aber nicht die Spur mit unserer scharfen Methylalkoholprobe darin nachzuweisen.

Denselben Versuch unternahmen wir auch mit dem schon erwähnten Nickelborat. Er verlief in der gleichen Art wie der vorhergehende. Nach seiner Beendigung erwies sich der Schiffchenrückstand absolut borsäurefrei. Die Reaktion ging sehr schnell von statten, verlief aber im Gegensatz zu dem Versuch mit Schwefelsäure in normal ruhiger Art. Irgend welches Herausschleudern der Substanz aus dem Schiffchen, wie es die Schwefelsäure verursacht, trat niemals zutage. Zu bemerken ist schließlich noch, daß das Schiffchen durch eine Platindrahtschlinge im vorderen Teile etwas höher gestellt werden mußte, um demselben eine horizontale Lage zu geben. Durch diese Vorrichtung blieb die Analysensubstanz stets gleichmäßig mit Phosphorsäure bedeckt.

Einen dritten Versuch unternahmen wir mit pulverisiertem Borax. Die im Schiffchen mit Phosphorsäure überschichtete Analysensubstanz wurde 30 Minuten in den Methylalkoholdämpfen erwärmt, der Schiffcheninhalt sodann auf Borsäure geprüft und als vollständig frei davon befunden.

Drei weitere analoge Verflüchtigungsversuche lieferten die gleichen Resultate wie die vorhergehenden.

Versuche zur Verflüchtigung der Borsäure aus borsäurehaltigen Silicaten.

Da die von uns ausgeführten Versuche zur Verflüchtigung der freien Borsäure und zu deren Isolierung aus ihren wasserlöslichen und wasserunlöslichen Salzen so brauchbare Resultate gaben, erschien es uns jetzt als angebracht, eine Reihe von Experimenten vorzunehmen, die, als am schwierigsten anstellbar, zunächst noch unterblieben waren, nämlich die Verflüchtigung der Borsäure aus den Borosilicaten.

Während die Verflüchtigung der Borsäure aus den bisher geprüften Substanzen ohne weiteres glatt vor sich ging, müssen

die Silicate erst einer vorherigen Aufschließung unterworfen werden. Deshalb ist es hier nötig, die ganze Anordnung der Apparatur den neuen Anforderungen entsprechend anzupassen.

Um zu einer allgemein anwendbaren Methode auf diesem wichtigen Gebiete der Mineralanalyse zu gelangen, stellten wir zuvörderst die folgenden Versuche an:

1. Ungefähr 0,5 g Borax wurden in ein 200 ccm fassendes Kölbchen *A* gebracht (Fig. 2) und mit 10 ccm einer konz. Phosphorsäure vom spez. Gew. 1,7 übergossen. Der sauber eingeschliffene Stöpsel des Kölbchens trägt ein Tropftrichter-

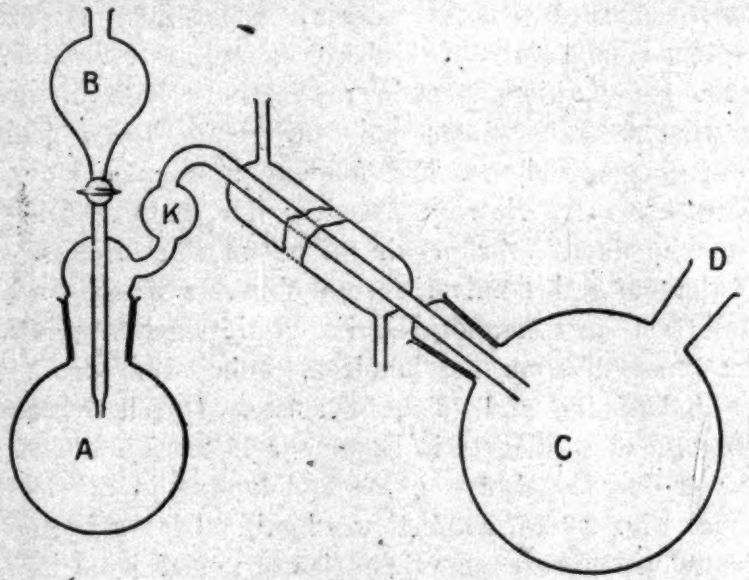


Fig. 2.

chen *B*, aus welchem man während des Destillierens den Methylalkohol zufließen läßt. Seitlich besitzt der Stöpsel einen aufwärts stehenden S-förmigen Ansatz, der in der Mitte eine Kugel *K* trägt, wodurch man bei etwaigem Stoßen (was bei siedendem Methylalkohol sehr leicht vorkommt) ein Überspritzen verhindert. Das nach der Vorlage *C* führende Überleitungsrohr wird durch einen Kühler gekühlt. Die Vorlage *C* hat ferner an dem Ausguß *D* eine Kugeltreppe als Abschluß.

Die nun in dem Destillierkölbchen unter Erwärmen mit der Phosphorsäure gelöste Substanz wurde nun mit Methylalkohol gemischt und einer lebhaften Destillation unterworfen, wobei einige Siedesteinchen wirksam jegliches Stoßen ver-

hinderten. Nach ca. $^3/_4$ Stunden unterbrachen wir die Destillation und prüften den Kölbcheninhalt wie früher qualitativ auf Borsäure. Er erwies sich als vollkommen frei davon. Ein zweiter und dritter Versuch führte zu dem gleichen Resultat.

Nachdem wir uns so von der Möglichkeit überzeugt hatten, die Borsäure in phosphorsaurer Lösung durch einfache Destillation mit Methylalkohol zu verflüchtigen, wurden zunächst einige Versuche unternommen, borsäurehaltige Mineralien, insbesondere solche Silicate in einer zweckdienlichen Art aufzuschließen. Calc. Soda als Aufschließungsmaterial zu verwenden, schien uns nicht ratsam, zumal auch verschiedene Turmaline sich damit nur schwierig und unvollkommen aufschließen lassen, wie uns mehrere Versuche lehrten. Deshalb sahen wir uns nach einem anderen, hierzu besser geeigneten Aufschließungsmittel um, und fanden dieses nach einer Reihe von Versuchen im Natriumphosphat (Na_2HPO_4). Die ersten Vorversuche damit führten wir an einem Boracit aus.

Zirka 0,4 g des pulverisierten Minerals wurden mit 0,2 g entwässertem Natriumphosphat im Platintiegel vermischt und in der Bunsenflamme geschmolzen, wobei sich das Mineralpulver vollständig und leicht auflöste. Durch Abschrecken des rotglühenden Tiegels in Eiswasser löste sich die Schmelze leicht von den Tiegelwänden los und konnte in das Destillierkölbchen Fig. 2 übergeführt werden.[1]) Die mit der konz. Phosphorsäure übergossene Schmelze löste sich beim Erwärmen leicht auf, wonach sich nun die Destillation wie vorbeschrieben ausführen ließ. Zu bemerken ist noch, daß die Destillation immer bei Gegenwart einer möglichst reichen Menge von Phosphorsäure zu geschehen hat, da einerseits zu viel Methylalkohol eine zu starke prozentige Verdünnung verursacht, wobei sich die Borsäure weniger leicht verflüchtigt, und andererseits sich dann größere Mengen von Magnesiumphosphat (bei Silicaten Kieselsäure) ausscheiden, was ein regelrechtes Sieden sehr erschwert. Man erreicht das passende Verhältnis am sichersten dadurch, daß man den zugeflossenen gesamten Tropftrichterinhalt von Methylalkohol recht voll-

[1]) Geringe an der Tiegelwand haften gebliebene Teilchen lassen sich durch Auflösen in kleinen Mengen Phosphorsäure und Nachspülen beschwerdelos entfernen.

ständig abdestilliert, bevor man neue Mengen zufließen läßt. Nach Beendigung der so durchgeführten Destillation wurde der Kölbchenrückstand auf B_2O_3 geprüft und völlig frei davon gefunden.

Als zweiten Versuch wählten wir einen schwarzen Turmalin aus dem Zillertal. Das fein pulverisierte Material von ca. 0,5 g wurde mit 0,2 g Natriumphosphat im Platintiegel gemischt, zuerst mit Bunsenbrenner und dann vor dem Gebläse geschmolzen. Die Operation fiel sehr befriedigend aus, denn der Turmelin löste sich restlos und bildete eine klare graublaue Schmelze, welche wir nach dem Loslösen aus dem Tiegel wiederum in das Destillierkölbchen überführten. Es zeigte sich jedoch hier, daß Natriumphosphat an sich als Aufschließungsmittel speziell von Turmalinen weniger geeignet ist, da sich die Schmelze weder in Wasser löst, noch Phosphorsäure vollständig lösend darauf wirkt. Die Destillation konnte daher nicht quantitativ durchgeführt werden, da selbst nach $1\,^1/_2$ stündigem Erhitzen der Schmelze mit Phosphorsäure immer noch kleine Reste ungelöst blieben. Eine Probe mit dem entsprechenden Kaliumsalz der Phosphorsäure ergab zwar ein rascheres Aufschließen und eine fast farblose Schmelze, welche aber eine noch schwerere Löslichkeit als die Natriumphosphatschmelze besaß. Reines, geschmolzenes Natriumphosphat oder Kaliumphosphat dagegen löste sich in Wasser sehr leicht auf. Das Unlöslicherwerden der obigen Schmelzen rührt also von den entstandenen Alkalisilikaten her.

Somit mußte noch ein Weg gefunden werden, auf dem es gelingt, die Natriumphosphatschmelze des Turmalins vollkommen wasser-phosphorsäurelöslich zu machen. Dies erreichten wir in der folgenden Weise.

Setzt man nämlich dem Gemisch von Natriumphosphat und Turmalin 2 g pulverisierte Metaphosphorsäure (Acidum phosphoricum glaciale) zu, so entsteht beim Glühen eine klare, fast farblose Schmelze, welche sich in Wasser verhältnismäßig leicht unter schwacher Trübung, und bei Zusatz von Phosphorsäure sogar sehr leicht auflöst.

Eine so hergestellte und alsdann gelöste Schmelze zeigt qualitativ sehr gut den Borsäuregehalt an und kann ganz allgemein zum Nachweis der Borsäure in den Mineralien dienen. —

Mehrere jetzt mit solchen gelösten Schmelzen ausgeführte Destillationen ergaben, daß sich sämtliche Borsäure in zirka 40 Minuten daraus abdestillieren läßt unter einem Methylalkoholverbrauch von ungefähr 250 ccm. Der Kölbcheninhalt erwies sich nach den Destillationen stets als borsäurefrei.

Versuche zur maßanalytischen Bestimmung der Borsäure.

Die Angaben über die maßanalytische Bestimmung[1]) der Borsäure beruhen in der Hauptsache auf der chemischen Umsatzgleichung:

$$Na_2B_4O_7 + 2HCl = 2B_2O_3 + 2NaCl + H_2O$$

und

$$B_2O_3 + 2NaOH = 2NaBO_2 + H_2O.$$

Versetzt man eine Lösung von Borax mit n/2-HCl, so wird Borsäure frei unter Bildung von 2 Mol NaCl. Da nun Borsäure als sehr schwache Säure auf Methylorange keinen Einfluß ausübt, ist man sehr leicht in der Lage, mit Methylorange als Indikator das Ende der Neutralisation zu erkennen. Die nun frei gewordene Borsäure läßt sich mit n/2-NaOH-Lösung wiederum neutralisieren (mit Phenolphtalein als Indikator) unter Bildung des Metaborates $NaBO_2$; nur bietet die Erkennung des Neutralisationspunktes einige Schwierigkeit, da sich das gebildete Metaborat hydrolytisch spaltet und das neben freier Borsäure bestehende Alkali einen vorzeitigen Farbenumschlag bedingt. Diese hydrolytische Spaltung wird verhindert, indem man der Lösung anfänglich 50 ccm Glycerin[2]) zusetzt, wieder bis zum Farbenumschlag n/2-NaOH hinzufügt und nachträglich so lange 10-ccm-weise Glycerin, bis der Farbenumschlag nicht mehr verschwindet. Nach anderen Angaben verhindert auch ein Zusatz von Mannit die Hydrolyse des Metaborates.

Mehrere von uns gemachte Versuche, eine aus geschmolzenem B_2O_3 hergestellte n/4-B_2O_3-Lösung nach dieser Methode zu titrieren, erforderte für jede Einzelbestimmung den ungeheuer-

[1]) Z. f. angew. Chem. 1896, S. 549.

[2]) L. Barthe, Journ. Pharm. et Chim. [5] 29, 168 (1894).

lichen Verbrauch von durchschnittlich 200—250 ccm Glycerin, wobei es uns niemals gelang, einen wirklich scharfen, deutlich erkennbaren Farbenumschlag zu beobachten.

Wir standen somit vor der Notwendigkeit, die Genauigkeit der Methode zu verbessern. Zunächst dachten wir daran, ob es noch andere Substanzen gäbe, welche die Hydrolyse des Metaborates an sich hindern oder die Wirkung des Glycerins in dieser Richtung verstärken könnten.

Zu diesem Zwecke wurden nun je 10 ccm n/4-B_2O_3-Lösung mit 10 ccm Glycerin und so lange mit n/2-NaOH versetzt, bis durch Phenolphtalein der Farbenumschlag eintrat. In diese Lösung kamen nun die folgenden Verbindungen:

1. Traubenzucker, 10 prozent. Lösung
2. Rohrzucker, 10 prozent. Lösung
3. Dextrin, 10 prozent. Lösung
4. Fruchtzucker, 10 prozent. Lösung
5. tierischer Leim
6. Äthylalkohol
7. Amylalkohol
8. Isobutylalkohol und
9. Caprylalkohol.

Den Substanzen 1—6 inkl. fehlte jede namhafte Einwirkung. Dagegen wurde beim Zusatz geringer Mengen der Substanzen 7—9 ein sofortiges Verschwinden des Farbenumschlages beobachtet, und zwar besaß, deutlich erkennbar, der Amylalkohol die stärkste Wirkung, welcher Tatbestand zu der nachstehenden Versuchsreihe führte:

Je 10 ccm n/4-B_2O_3-Lösung wurden anfänglich mit 1 ccm, dann mit 2 ccm, 3 ccm, 4 ccm, 5 ccm usw. Amylalkohol versetzt und immer aus einer Bürette so viel Alkohol zugegeben, bis der Amylalkohol sich klar gelöst hatte. Nach Zusatz von Phenolphtalein erfolgte die Titrierung bis zum Farbenumschlag, und konnte jetzt letzterer durch Zusatz von immer je 1 ccm Glycerin zum Verschwinden gebracht werden, bis auf Zusatz von 1—2 Tropfen n/2-NaOH dieses nicht mehr geschah, d. h. bis die theoretische Neutralisation wirklich erreicht war, welchen Punkt man leicht traf. Der Verbrauch der einzelnen Reagenzien bis zur Neutralisation verteilte sich hier wie folgt:

Auf je 10 ccm der n/4-B_2O_3-Lösung kamen:

Amylalkohol . . . . ccm	1	2	3	4	5	6
C_5H_5OH (zum Lösen) . .	4	5	$5^1/_2$	$6^1/_2$	7	$7^1/_2$
Glycerin (gesamt)	11	6	4	$3^1/_2$	2	2

Wie aus diesen Versuchen hervorgeht, war von 5 ccm Amylalkoholverbrauch an das Minimum für den Glycerinverbrauch erreicht und blieb auch fernerhin bei Zusatz größerer Amylalkoholmengen der Verbrauch von 2 ccm Glycerin konstant. Der Farbenumschlag ließ sich deutlich erkennen, allein es stellte sich der Verbrauch an n/2-NaOH stets etwas höher als den 10 ccm n/4-B_2O_3 entsprach:

1.	10 ccm	n/4-B_2O_3	verbrauchten	10,6 ccm	n/2-NaOH
2.	10 „	„	„	10,3 „	„
3.	10 „	„	„	10,35 „	„
4.	10 „	„	„	10,3 „	„
5.	10 „	„	„	10,2 „	„
6.	10 „	„	„	10,25 „	„
7.	10 „	„	„	10,25 „	„
8.	10 „	„	„	10,15 „	„
9.	10 „	„	„	10,1 „	„
10.	10 „	„	„	10,15 „	„

Wir glaubten zuerst an eine falsche Einstellung der B_2O_3-Lösung, was sich nicht bestätigte, daher mußte die vorliegende geringe Abweichung in dem sauren Charakter der zugefügten Reagenzien liegen. Die letzte Annahme erwies sich als die richtige, da sowohl der Äthylalkohol als auch der Amylalkohol, sowie das Glycerin alle auf Phenolphtalein sauer reagierten.

Wir stellten deshalb Mischungen der drei Reagenzien in den Verhältnissen der obigen Tabelle her und titrierten sie mit n/2-NaOH. Hierbei verbrauchte die erste Kolumne der Tabelle 0,6 ccm, die zweite 0,5 ccm, die dritte 0,3 ccm, die vierte 0,2 ccm, die fünfte 0,1 ccm und die sechste 0,1 ccm (bei Gegenwart von zwei Tropfen einer 1%igen alkoholischen Lösung von Phenolphtalein).

Unter Beachtung dieser Eigenschaft wurde nun der zu verwendende Amylalkohol und Äthylalkohol über Ätzkalk zwei Stunden lang gekocht und dann erst abdestilliert. Außerdem bereiteten wir uns der größeren Genauigkeit wegen n/5-Salz-

säure und n/5-Natron statt der früheren Halbnormalflüssigkeiten. Da nun das günstigste Verhältnis des Glycerinverbrauchs für eine genaue Titration bei 5 ccm Amylalkoholzusatz liegt, so stellten wir wiederholt fest, daß ein Gemisch von 5 ccm Amylalkohol, 20 ccm Äthylalkohol und 10 ccm Glycerin einem n/5-NaOH-Verbrauch von 0,10 ccm entspricht. Bei der Anwendung dieses Mengenverhältnisses für jede Titration war es nur nötig, den Faktor 0,1 ccm als Fehler in Abrechnung zu bringen. Damit gelang es uns bereits zufriedenstellende Borsäuretitrationen durchzuführen.

I. Analyse unter Berücksichtigung der neuen Erfahrung.

Hierzu brachten wir ca. 0,5 g B_2O_3 in einen Platintiegel, schmolzen sie alsdann darin und wogen nun erst genau. Die Schmelze wurde in Wasser gelöst, quantitativ in ein 250 ccm-Maßkölbchen umgefüllt, in Anteilen von 25 ccm in einer Bürette abgemessen und titriert, also mit 5 ccm Amylalkohol versetzt, 20 ccm Alkohol zum Lösen des Amylalkohols[1]) hinzugefügt, darnach 2 ccm Glycerin nebst einigen Tropfen Phenolphtalein und schließlich n/5-NaOH bis der Farbenumschlag deutlich eintrat. Auf Zugabe weiterer 5 ccm Glycerin verschwand die Farbe wieder. Nun wurde mit Alkali weiter titriert bis zur schwachen Rosafärbung, welche mit weiteren 3 ccm Glycerin von neuem verschwand. Ein weiterer geringer Zusatz von Alkali erzeugte jetzt deutliche starke Rotfärbung, die auf Neu-Glycerinzugabe hin beständig blieb.

1. 25 ccm verbrauchten 7,3 ccm n/5-NaOH.
   7,3—0,1 ccm (Fehlerfaktor) = 7,2 ccm = 0,5001 g B_2O_3.
2. 25 ccm verbrauchten 7,4 ccm n/5-NaOH.
   7,4—0,1 ccm = 7,3 ccm = 0,5069 g B_2O_3.
3. 25 ccm verbrauchten 7,35 ccm n/5-NaOH.
   7,35—0,1 ccm = 7,25 ccm = 0,5035 g B_2O_3 gegen 0,5005 g abgewogenes Anhydrid.

[1]) Mißlich allein für die Titration in Gegenwart von Amylalkohol sind die unangenehmen Eigenschaften seiner Dämpfe, welche besonders empfindliche Atmungsorgane leicht zum Husten reizen. In Voraussetzung sauberen Arbeitens und unter den obwaltenden Verdünnungen kommt dieses Bedenken wohl kaum in Frage.

Nachdem so der Versuch, freie Borsäure zu titrieren, ein annäherndes Resultat ergeben hatte, versuchten wir nun, die Borsäure im Borax zu titrieren. 0,5 g Borax wurden in ein 250 ccm-Maßkölbchen gebracht, gelöst und zur Marke aufgefüllt. Mit je 25 ccm erfolgte die Titration.

Diesen, in einem Becherglase mit etwas Wasser verdünnten 25 ccm setzten wir 2 Tropfen Methylorangelösung zu und titrierten mit n/5-HCl, bis der Farbenumschlag auf einen Tropfen genau eintrat, was sich sehr gut erreichen ließ. Nunmehr konnte in der vorbeschriebenen Weise zu Ende titriert werden.

Abgewogen = 0,5004 g Borax, von welchen je 25 ccm 2,95[1]) ccm n/5-NaOH verbrauchten, d. i.

	Theorie	Gefunden	Differenz
$Na_2B_4O_7 + 10\,H_2O$	36,63 %	40,94 %	+4,31 %

Dies überraschend hohe Resultat wies deutlich auf eine in der Analyse verhandene bedeutende Fehlerquelle hin. Die Erwägung, daß ein jeweiliger Mehrverbrauch von 0,1 ccm n/5-NaOH einer B_2O_3-Menge von 0,0068 g oder einer Differenz von 1,387 % entspricht, läßt ohne weiteres erkennen, daß die Ursache nicht technischer, sondern chemischer Natur ist, d. h., daß ein Bestandteil der zur Titration verwendeten Reagenzien nicht den chemischen Anforderungen einer genauen Titration entspricht. Daraufhin waren schon alle Reagenzien untersucht mit Ausnahme der Natronlauge. In der Tat ergab eine Untersuchung derselben einen beträchtlichen Gehalt an Soda, der die Ursache des Fehlers sein mußte, da die Kohlensäure eine stärkere Säure darstellt als Borsäure, und letztere somit nicht vermag, erstere zu verdrängen, was zur Folge hat, daß man bei jeder Titration eine größere Anzahl von ccm n/5-NaOH zur Sättigung der B_2O_3 aufwendet.

Deshalb mußte eine möglichst CO_2-freie n/5-NaOH hergestellt werden. Wir suchten das dadurch zu erreichen, daß wir in erster Linie nur reinstes, aus metallischem Na her-

[1]) In der Folge werden die verbrauchten n/5-NaOH-Mengen gleich unter Abzug des Fehlers 0,1 ccm angegeben.

gestelltes Ätznatron verwendeten und ferner die Kohlensäure der Luft möglichst ausschlossen. Auch kam nur frisch hergestelltes destilliertes Wasser zur Verwendung.

Das Resultat lohnte die große Mühe nicht ganz. Es gelang wohl, eine ziemlich kohlensäurearme Lauge herzustellen, doch war sie zu wenig haltbar und schon nach einigen Tagen für unsere Zwecke durch Absorption von Kohlensäure aus der Luft unbrauchbar. Immerhin erhielt unsere Vermutung, daß der Kohlensäuregehalt des Natrons von störendem Einfluß auf die Genauigkeit der Borsäuretitration sei, durch eine neue Reihe von Versuchen seine Bestätigung, denn unsere kohlensäurearme Natronlauge lieferte gegenüber der früheren stark kohlensäurehaltigen ganz brauchbare Werte:

1. 0,5263 g Borax, gelöst in 200 ccm Wasser, verbrauchten für 50 ccm 6,9 ccm n/5-NaOH =

	Gefunden:	Theorie:
B_2O_3	36,42	36,63 %.

2. 0,5115 g Borax verbrauchten in gleicher Weise 6,75 ccm n/5-NaOH =

	Gefunden:	Theorie:
B_2O_3	36,66	36,63 %.

3. 0,4000 g Borax, gelöst in 250 ccm Wasser, verbrauchten
   a) für 50 ccm 4,25 ccm n/5-NaOH = 36,72 % B_2O_3 und
   b) für 50 ccm 4,23 ccm n/5-NaOH = 36,64 %.

Um einen durch den CO_2-Gehalt der n/5-NaOH möglichen Fehler völlig auszuschalten, wurden zuvörderst Versuche zur Titration der Borsäure mit alkoholischem Alkali erwogen. Doch bevor in dieser Richtung etwas geschah, nahmen wir erst andere Arbeiten vor, welche bezweckten, die Borsäure in verschiedenen, zum Teil in Wasser unlöslichen Verbindungen direkt zu titrieren. Den Anfang bildete der folgende Versuch mit Borax.

0,5 g Borax gaben wir in einen Platintiegel, mischten mit 1 g reiner kalzinierter Pottasche, erwärmten zuerst vorsichtig und schmolzen am Ende alles zusammen. Nach dem Erkalten ließ sich diese Schmelze ohne weiteres in Wasser lösen und in ein 250 ccm-Maßkölbchen überfüllen. Hiervon wurdsn 25 ccm in ein Becherglas abgemessen, Methylorange als Indikator zugesetzt und mit n/5-HCl bis zum Farbenumschlag titriert. Die

auf diese Art neben der Borsäure gleichzeitig freigewordene Kohlensäure konnte durch vorsichtiges Erhitzen der Lösung in bedecktem Becherglase bis gerade zum Sieden verjagt werden, ohne hierbei Verluste von Borsäure befürchten zu müssen. Nach dem Erkalten führte die Titration der Borsäure in der oben geschilderten Weise zu nachstehendem Resultat:

1. 0,5000 g Borax, mit Bikaliumcarbonat geschmolzen u. in 250 ccm Wasser gelöst, verbrauchten pro 50 ccm = 5,2 ccm n/5-NaOH.

	Gefunden:	Theorie:
B_2O_3	36,13	36,63 %.

2. 0,5263 g Borax, mit Pottasche geschmolzen und in 200 ccm Wasser gelöst, brauchten pro 50 ccm = 6,9 ccm n/5-NaOH.

	Gefunden:	Theorie:
B_2O_3	36,42	36,63 %.

3. 0,5115 g Borax, mit Pottasche geschmolzen und in 200 ccm Wasser gelöst, erforderten pro 50 ccm = 6,75 ccm n/5-NaOH = 36,66 % B_2O_3.

Versuch mit Boracit

($2Mg_3B_8O_{15} + MgCl_2 = 62{,}33\,\%\ B_2O_3$).

0,5000 g des fein pulverisierten Minerals wurden mit 2 g Pottasche geschmolzen, nach dem Erkalten in Wasser gelöst, in ein 250 ccm-Maßkölbchen von dem gebildeten Magnesiumcarbonat abfiltriert, ausgewaschen und zur Marke aufgefüllt. Die Lösung, wie oben titriert, verbrauchte

0,5000 g Boracit für 50 ccm = 9,0 ccm = n/5-NaOH = 62,50 %.

Weitere Versuche, die über die allgemeine Verwendbarkeit des Verfahrens weitere Aufschlüsse hätten geben können, mußten wegen Mangels an Material von bekannter sicherer Zusammensetzung vorläufig aufgegeben werden. Doch geht aus dem Bisherigen deutlich hervor, daß es nach unserer Methode möglich ist, auf eine verhältnismäßig rasche und einfache Art brauchbare Borsäuebestimmungen auszuführen. Als selbstverständlich hat man vorauszusetzen, daß nur solche Substanzen in Betracht kommen, welche sich mit Kaliumcarbonat aufschließen lassen, denn beispielsweise eine mit Turmalin von Elba angestellte Probe verlief ergebnislos, weil es nicht gelang,

ihn durch die Kaliumcarbonatschmelze vollkommen aufzuschließen.

Von Interesse dürfte schließlich noch folgende Analyse sein:

Ein durch Fällen von Borax mit einer durch Cerosulfatlösung hergestelltes Cerborat wurde mit Pottasche geschmolzen und titriert:

0,2064 g Cerborat brauchten für 50 ccm von 200 ccm = 1,34 ccm n/5-NaOH.

	Gefunden:	Theorie:
B_2O_3	17,63	$Ce_2O_3 . B_2O_3 = 17{,}57\,\%\ B_2O_3$,

wonach die vorliegende Verbindung einem Orthoborat entspräche.

Um die oben erwähnten Versuche der Borsäuretitration mit alkoholischer Lauge auszuführen, stellten wir uns selbst ein reines Natron dar, da alle daraufhin geprüften käuflichen Präparate versagten.

Hierzu wurden 23 g metallisches Natrium in einem graduierten 5 Liter-Standzylinder mit eingeschliffenem Stöpsel unter Kühlung nach und nach in 1 Liter Alkohol von 99,5 % eingetragen und nach beendeter Auflösung mit absolutem Alkohol bis zur Marke 5000 ccm aufgefüllt. Diese Lösung stellten wir uns sodann durch tropfenweise Zugabe einer extra bereiteten konzentrierten C_2H_5ONa-Lösung auf unsere n/5-HCl ein.

Die mit dieser Normallauge nunmehr ausgeführten Titrationen ergaben ein überraschendes Resultat. Sie zeigten nämlich, daß bei der Verwendung von C_2H_5ONa zur Titration der Borsäure der Zusatz von Amylalkohol überflüssig wird und schon durch alleinige Zugabe von ca. 5 ccm Glycerin ein deutlicher, durch erneuten Zusatz von Glycerin nicht mehr verschwindender Farbenumschlag erfolgt.

Die Titration von Borax (gleichzeitig zur Kontrolle unserer n/5-Natronlösung dienend) konnte daher in folgender Weise ausgeführt werden:

Nachdem wir noch die Acidität von 10 ccm Glycerin mit einem Verbrauch von 0,05 ccm n/5-C_2H_5ONa festgestellt hatten (welcher Versuchsfehler bei sämtlichen Titrationen in Abzug zu bringen ist), wurde eine Boraxlösung von beliebigem Gehalt hergestellt, hiervon eine Anzahl ccm in ein Becherglas gebracht

und nach Zugabe von 2 Tropfen Methylorange mit n/5-HCl bis zum Farbenumschlag versetzt. Da 1 Mol HCl aus Borax 2 Mol $B(OH)_3$ abscheidet, so muß jetzt bei der Titration der Borsäure genau die doppelte Anzahl ccm n/5-C_2H_5ONa verbraucht werden, weil ja bei der Neutralisation $NaBO_2$ entsteht. Wir fügten also zur obigen Lösung 5 ccm Glycerin, 10 Tropfen Phenolphtalein und titrierten mit n/5-C_2H_5ONa bis zum Farbenumschlag, welcher auf erneuten Zusatz von 5 ccm Glycerin vollständig verschwand. Einige weitere Tropfen verursachten jetzt den endgültigen Farbenumschlag, den wir mit n/5-HCl zurücktitrierten.

	n/5-HCl	n/5-C_2H_5ONa
1. 50 ccm verbrauchten . . .	13,05 ccm	26,09 ccm
2. 50 „ „ . . .	13,08 „	26,15 „
3. 50 „ „ . . .	13,07 „	26,15 „

Außerdem wurden zur völligen Sicherheit für den genauen Titer der C_2H_5ONa-Lösung eine größere Anzahl von Titrationen abgewogener B_2O_3-Mengen vorgenommen, woraus sich der Titer im Mittel auf 0,007073 g B_2O_3 pro 1 ccm Lösung (Theorie: 1 ccm n/5-C_2H_5ONa = 0,006945 g B_2O_3) berechnete. Alle späteren angegebenen Analysen sind auf diesen empirisch bestimmten Faktor berechnet.

Da wir jetzt glaubten, die zu einer maßanalytischen Bestimmung der Borsäure nötigen Unterlagen in Wirklichkeit zu besitzen, hielten wir auch den Zeitpunkt für gekommen, systematisch den ganzen Gang einer Analyse von der Aufschließung bis zur Titration durchführen zu können. Um jedoch einen Maßstab für die Genauigkeit der Methode in Händen zu haben, wurden die ersten Analysen wieder mit Borax als Analysenmaterial ausgeführt. Hierzu kam erstmalig als Ersatz von Methylorange ein von der Firma Kahlbaum unter dem Namen Methylrot bezogener Farbstoff zur Verwendung, der sich gegen Salzsäure empfindlicher als Methylorange erwies. Borsäure ist in Wasserlösung auf Methylrot ebenso wie auf Methylorange ohne jeglichen Einfluß.

0,4 g Borax wurden in einem Platintiegel abgewogen, mit 2 g HPO_3 (s. o.) und 1 g Na_2HPO_4 zusammen geschmolzen und

die Schmelze durch Abschrecken in Eiswasser aus dem Tiegel losgelöst. Die letzten Reste von Schmelze im Tiegel entfernt man durch 10 ccm H_3PO_4 (s. o.) unter Erwärmen und vereinigt sie mit der schon in das Destillierkölbchen (Fig. 2) gebrachten Hauptmasse. Nachdem noch weitere 10 ccm H_3PO_4 hinzugefügt sind, destilliert man alles Wasser, welches durch Umfüllen usw. in die Substanz hineingelangt, ab, was unbedingt nötig ist, da die Bildung des Borsäuremethylesters durch Vorhandensein von Wasser erschwert wird. Die weitere Destillation erfolgte nun, wie wir es schon des Näheren beschrieben haben.

Nach $^3/_4$ stündigem Destillieren unterbricht man das Kochen, gibt das Destillat nebst dem Inhalt der Kugeltreppe in einen 500 ccm-Maßkolben und füllt bis zur Marke auf. Wir titrierten in Portionen von je 50 ccm.

Resultat (Mittel von 3 Titrationen):

0,4000 g Borax verbrauchten für 50 ccm 2,22 ccm n/5-C_2H_5ONa = 39,25% B_2O_3 (Theorie = 36,63%).

Das viel zu hohe Resultat zeigte uns, daß das Destillat eine höhere Gesamt-Acidität besitzt als seinem Gehalt an Borsäure zukommt. Eine besondere Untersuchung des Destillates ergab, daß dasselbe vollkommen frei von Phosphorsäure war, und Kohlensäure kommt überhaupt nicht in Frage. Da nun das Destillat nur aus Borsäure, Methylalkohol und Wasser besteht, so kann als störend nur der Methylalkohol gelten, weshalb wir beschlossen, eine blinde Destillation vorzunehmen, um zu sehen, ob der über Phosphorsäure destillierte Methylalkohol eine saure Reaktion besitzt. Hierzu wurden 20 ccm Phosphorsäure mit ca. 200 ccm Methylalkohol in das Destillierkölbchen des Borsäureapparates gebracht und abdestilliert. Die Titration des Destillates ergab für

10 ccm 0,3 ccm n/5-C_2H_5ONa.

Ferner brauchten 20 ccm von reinem wasserfreiem Methylalkohol (über Ätzkalk frisch destilliert) 0,6 ccm n/5-C_2H_5ONa.

Unsere Annahme, daß der Methylalkohol als schwache Säure funktioniert, fand damit ihre Bestätigung.

Demnach ist es unmöglich, Borsäure in Gegenwart von Methylalkohol zu titrieren, und muß dieser also zuvor entfernt werden.

Um zu erfahren, ob bei einem vorausgegangenen Verdampfen des Methylalkohols kein Verlust an Borsäure entsteht, verfuhren wir folgendermaßen:

Wir stellten uns eine Borsäure–Lösung von beliebigem Titer her und titrierten sie, wobei

$$10\,\text{ccm} = 13{,}1\ \text{ccm}\ n/_5\text{-}C_2H_5ONa = 0{,}909\%\ B_2O_3$$

erforderten. Von dieser Lösung wurden nun 10 ccm abgemessen, mit 15 ccm der noch von den früheren Versuchen herrührenden n/5-Natronlauge neutralisiert und nach Zusatz von je 50 ccm Methylalkohol auf dem Wasserbade mehrmals zur Trockne verdampft. Der in wenig Wasser gelöste Trockenrückstand kam in ein Becherglas und verbrauchte

$$= 13{,}1\ \text{ccm}\ n/5\text{-}C_2H_5ONa = 0{,}909\%\ B_2O_3.$$

Damit war der Beweis geführt, daß sich Borsäure bei Anwesenheit von Natron bzw. Natriumcarbonat nicht verflüchtigen kann. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache führten wir sodann die nun folgenden Analysen aus.

0,3 g Borax wurden in der üblichen Weise mit 1 g Na_2HPO_4 und 2 g HPO_3 geschmolzen, in den Destillierapparat übergeführt und nach Hinzufügen der bekannten Menge Phosphorsäure mit Methylalkohol destilliert. Das Destillat füllt man dann quantitativ in eine Porzellanschale um, neutralisiert mit n/5-NaOH[1]) (Lackmuspapier–Probe), verdampft, löst den Trockenrückstand in einigen Tropfen Wasser, führt die Flüssigkeit in eine ca. 100 ccm fassende Platinschale über und trocknet abermals scharf ein. Die jetzt mit einem Uhrglas bedeckte Pt-Schale wird über einer kleinen Bunsenflamme langsam und vorsichtig angewärmt (um die letzten Spuren von Feuchtigkeit zu vertreiben) und hierauf frei geglüht, bis der Inhalt wasserklar schmilzt. Nun ließen wir erkalten und lösten unter Erwärmen auf dem Wasserbad den Schaleninhalt, brachten ihn in ein Becherglas und dampften wiederum zur Trockne. Setzt man nun ebensoviel n/5-HCl-Lösung zu, als man ursprünglich n/5-NaOH verwendete, um das Destillat zu neutralisieren, so wird dadurch sämtliches Alkali gesättigt und die Borsäure, sowie die aus der Luft stammende CO_2 in Freiheit gesetzt.

[1]) Wir nahmen hierzu die früher von uns verwendete Natronlauge.

Die letztere kann nur durch überaus vorsichtiges Erwärmen bis zum Kochen aus der Lösung vertrieben werden. Zur Sicherheit verschließt man das Becherglas mit einem Rundkölbchen, gefüllt mit kaltem Wasser. Nach dem Erkalten wird mit Methylrot als Indikator die etwas zu saure Lösung (weil leicht bei dem Glühen der Platintchale etwas Alkali flüchtig geht) durch C_2H_5ONa neutralisiert und am Ende die Borsäure wie sonst titriert. In dieser Weise haben wir vier Boraxanalysen titrimetrisch ausgeführt.

Substanz	C_2H_5ONa	% B_2O_3	Theorie
1. 0,300 g	15,53	36,614	36,63 %
2. 0,300 „	15,51	36,570	
3. 0,300 „	15,53	36,614	
4. 0,300 „	15,54	36,630	

Diese sehr genauen Resultate hatten uns überzeugt, daß unsere Methode der quantitativen Bestimmung der Borsäure allen den Anforderungen genügt, die man an eine völlig sichere quantitative Bestimmung zu stellen pflegt. Dadurch waren wir nunmehr in der Lage, eine Reihe von Mineralien zu analysieren, für welche gerade eine genaue Ermittelung der Borsäure von wissenschaftlichem Wert ist. Es sind dies vor allem der Turmalin, der Datholit und der Axinit. Insbesondere verfuhren wir bei der Borsäurebestimmung im Turmalin wie folgt.

Das gut pulverisierte Mineral (0,5 g) wird in einem Platintiegel, in welchem zuvor 2 g wasserfreies Na_2HPO_4 und 1 g HPO_3 zusammengeschmolzen waren, gegeben, mit dem Bunsenbrenner langsam angewärmt und geschmolzen. Zur völligen Aufschließung empfiehlt es sich, zum Schluß einige Minuten im Gebläse bedeckt zu erhitzen. Nachdem die Flamme entfernt ist, beschwert man den Deckel mit einem 20 g-Gewicht und setzt das Tondreieck mit samt dem noch rotglühenden Tiegel auf eine bis zum Rande mit Eiswasser gefüllte bereitstehende Porzellanschale.[1]) In den meisten Fällen springt

[1]) Wozu man sich auch vorteilhaft einer größeren Porzellanhenkelschale bedienen kann, in welche man ein für allemal fest sitzend ein passendes Drahtdreieck hineingehängt hat. Man faßt dann den Tiegel mit einer kräftigen Zange und setzt ihn so glühend wie nur möglich in den das Dreieck umgebenden Eisbrei hinein.

dadurch die Schmelze vollständig von den Tiegelwänden ab, gelingt aber die Lostrennung nicht, so stülpt man den Tiegel auf ein 9 cm breites Uhrglas und klopft mit einem starken Hornlöffel so lange auf den Tiegelboden, bis die Schmelze herunterfällt. Diesen Hauptteil der Schmelze bringt man direkt in das Destillierkölbchen und zwar so, daß man den Uhrschalenrand etwas über dessen Öffnung schiebt und nun die groben Stücke mit einem Metallspatel und die Reste mit einem Haarpinsel herunterschafft.

Um nun allen Schmelzrückstand aus dem Platintiegel herauszulösen, füllt man denselben so hoch mit syrupöser Phosphorsäure, daß dieselbe die an der Wand haftende Substanz überdeckt, und erwärmt jetzt den zugedeckten Tiegel über einer möglichst kleinen Flamme, am besten einem Mikrobrenner, bis zum leichten Sieden. Nachdem man den Tiegel von der Flamme entfernt hat, läßt man etwas abkühlen und gießt den Inhalt zu der Schmelze in das Destillierkölbchen. Die etwa noch im Tiegel haftenden Substanzreste müssen sich mit einem Gummiwischer[1]) abreiben lassen, andernfalls ist die Prozedur des Loslösens zu wiederholen. Der Tiegel wird am Ende schräg über dem Destillierkölbchen ausgespritzt (Fußnote). Zu beachten ist, daß man jedesmal nach dem Gebrauch den Tiegelboden wieder ebnet, da sich sonst eine neue Schmelze nur sehr schwierig aus dem Tiegel entfernen läßt.

Zu der in dem Destillierkölbchen befindlichen Substanz gibt man jetzt noch 10 ccm Phosphorsäure, ferner einige Tonscherben als Siedesteine hinzu, stellt den Apparat zusammen und destilliert zunächst das Wasser ab, bis der Kolbeninhalt nicht mehr siedet, wobei sich die Schmelze in der Phosphorsäure vollkommen gelöst hat.

Mit dem Abdestillieren der Borsäure wird erst begonnen, nachdem das Destillierkölbchen so kalt geworden ist, daß man den Boden schadlos mit der Hand längere Zeit berühren kann, denn das Hinzufließenlassen des Methylalkohols zu dem heißen Kölbcheninhalt kann den Verlust der Analyse, ja sogar explosionsartige Vorgänge veranlassen. Auch empfiehlt es

[1]) Den man seinerseits mit Hilfe eines kleinen konzentrierte Phosphorsäure enthaltenden Spritzfläschchens säubern kann.

sich, um ein Stoßen des siedenden Methylalkohols zu verhindern, jetzt eine größere Anzahl frischer Siedesteinchen hinzuzugeben. Nach erfolgter Abkühlung läßt man den Methylalkohol hinzufließen und beginnt, sobald er sich mit dem Kölbcheninhalt gemischt hat, vorsichtig zu erhitzen. Das Mischen des Methylalkahols mit dem Kölbcheninhalt geschieht gewöhnlich unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, und schon aus diesem Grunde ist es geboten, den Inhalt vorher gut abgekühlt zu haben. Bezüglich der Abdestillation des Methylalkohols ist noch zu beachten, daß auf einmal nur 25—30 ccm (entsprechend einem Tropftrichterinhalt) zufließen dürfen und diese erst vor jeder neuen Nachfüllung fast vollständig überdestilliert werden. Die sich hierbei stets ausscheidenden Kieselsäuremengen sind für die Destillation meistens ohne störenden Einfluß, sofern eine genügende Anzahl von Siedesteinchen vorhanden ist. Es muß in solchen Fällen etwas vorsichtiger erwärmt werden. Nach allen Erfahrungen geht die Destillation überhaupt am besten vor sich, wenn man das unter das Kölbchen geschobene Asbestdrahtnetz den Boden des Kölbchens nicht berühren läßt, sondern einen Zwischenraum von ca. 1 ccm einrichtet. Eine Flamme von 3 cm Höhe genügt, um die Destillation flott im Gange zu erhalten.

Die Destillation beginnt man, ohne das in der Vorlage bereits befindliche abdestillierte Wasser zu entfernen. Wenn die Vorlage fast gefüllt ist, löscht man die Flamme, läßt, um nötigenfalls den Kölbchinhalt etwas abzukühlen, eine neue Portion Methylalkohol zufließen und nimmt nun die Vorlage vorsichtig ab, ohne Verluste befürchten zu müssen, zumal die Hauptmenge der Borsäure gleich zu Beginn der Destillation übergeht. Der Inhalt der Vorlage wird in eine geräumige Porzellanhenkelschale, worin sich ein Überschuß von n/5-NaOH befindet, gegossen, der Vorlageausguß abgespritzt und nach dem Wiederzusammenfügen der Apparatenteile weiter destilliert, bis sich die Vorlage ein zweitesmal gefüllt hat. Darnach ist die Borsäure vollständig abdestilliert und es weist der Destillationsrückstand keine Borsäurereaktion mehr auf.

Um den Destillationsrückstand auf B_2O_3 zu prüfen, bedient man sich der schon früher ausführlich beschriebenen Methode (S. 7).

Nachdem die zweite Portion des Destillates mit der ersten vereinigt worden ist, wobei man nicht zu vergessen hat, daß die Vorlage noch mehrmals mit destilliertem Wasser ausgespült wird, dampft man das ganze auf einem Wasserbade zur Trockne. Selbstverständlich wird auch der Inhalt der die Vorlage abschließenden Kugeltreppe mit dem Destillat vor dem Abdampfen quantitativ vereinigt.

Ist nun das Destillat zur Trockne verdampft, so wird dasselbe mit einigen ccm Wasser gelöst und quantitativ in eine Pt-Schale von ca. 100 ccm Inhalt übergeführt, wiederum und zwar scharf zur Trockne eingedampft und schließlich mit einer Uhrschale bedeckt im Trockenschrank bei 110° längere Zeit erwärmt.

Der Trockenrückstand kann nun, indem die Pt-Schale nur anfänglich mit der Uhrschale bedeckt bleibt, zuerst vorsichtig, später stärker über freier Flamme (am besten bedient man sich eines Meker-Brenner hierzu) geglüht werden und zwar so lange, bis die Substanz zu einer wasserhellen Schmelze zusammenfließt. Nach dem völligen Erkalten löst man auf dem Wasserbade den Schaleninhalt (wieder unter Bedeckung) in einigen ccm Wasser auf, füllt die Lösung quantitativ in ein Becherglas um und verdampft nochmals bis zur Trockne. Es geschieht dies deshalb, weil ein größeres Volumen Wasser bei der späteren Titration den Farbenumschlag verundeutlicht.

Zu dem in dem Becherglas sich befindenden Gemisch aus $Na_2B_4O_7$ und Na_2CO_3 fügt man nun ebensoviele ccm n/5-HCl als man ursprünglich ccm n/5-NaOH gebraucht hat, um zu neutralisieren, wobei sich sämtliches Alkali neutralisiert und die Borsäure sowie die Kohlensäure in Freiheit gelangt. Die Kohlensäure wird vor der Titration durch Auskochen entfernt.

Zu diesem Zweck setzt man auf das Becherglas ein mit kaltem Wasser gefülltes gut abschließendes Rundkölbchen als Kühler auf und erwärmt bis zum leichten Sieden etwa eine Minute lang. So kocht die CO_2 fort, ohne daß man Borsäureverluste zu befürchten hat. Das Kühlkölbchen wird nach dem Kochen mit destilliertem Wasser abgespritzt und der Becherglasinhalt durch Einstellen des Becherglases in kaltes Wasser abgekühlt.

Die Lösung ist jetzt zur B_2O_3-Titration fertig. Man setzt hierzu der Flüssigkeit zwei Tropfen einer 1 prozent. alkoholischen Methylrotlösung zu und läßt n/5-C_2H_5ONa-Lösung bis zur Neutralisation zufließen. Die Lösung reagiert nämlich in den meisten Fällen noch sauer, da sich offenbar bei dem vorangegangenen Glühprozeß Alkalispuren verflüchtigen und daher durch das Hinzufügen der n/5-HCl ein Überschuß von Säure bleibt. Ist die Lösung neutral, so gibt man 5 ccm Glycerin und 10 Tropfen einer 1 prozent. alkoholischen Phenolphtaleïnlösung zu und titriert mit n/5-C_2H_5ONa-Lösung bis zum Farbenumschlag, welcher auf Zusatz weiterer 5 ccm Glycerin wieder verschwindet. Ein kleiner Zusatz von C_2H_5ONa verursacht den endgültigen Farbenumschlag, und es wird am Ende der n/5-C_2H_5ONa-Überschuß mit n/5-HCl bis zur Farblosigkeit zurücktitriert. Von der verbrauchten ccm-Anzahl an C_2H_5ONa wird die ccm-Anzahl der n/5-HCl und der Titerfehler der 10 ccm Glycerin (den man vorher extra bestimmt hat) abgezogen und durch Multiplizieren mit dem n/5-C_2H_5ONa-Titer die Borsäure-Gesamtmenge berechnet.

Zum Schluß teilen wir unsere nach der neuen Methode ausgeführte Borsäurebestimmungen in Mineralien mit.

Bezüglich der von der vierten Reihe an zum Vergleich angeführten Analysen anderer Autoren sei bemerkt, daß nur bei drei Mineralien die Analysenmaterialen mit den unsrigen identisch waren, nämlich bei den Turmalinen von Snarum und Tamatawe, sowie bei dem Wiluit von Sibirien.

Analysenresultate.

I. Turmalin (schwarz) von Zillertal (spez. Gew.: 3,156).

Substanz Gramm	Verbrauchte ccm C_2H_5ONa	% B_2O_3	Rammelsberg fand %
0,300	7,75	10,963	9,52[1])
0,300	7,65	10,822	—
0,300	7,70	10,892	—

[1]) Hintze, Handbuch d. Min. II. 1897, S. 364.

II. Turmalin (rosa) von Elba

Substanz Gramm	Verbrauchte ccm C_2H_5ONa	% B_2O_3	Rammelsberg fand %
0,500	8,25	11,697	9,252 [1]
0,500	8,30	11,741	—

III. Turmalin (schwarz) von Posten Lanjo (Afrika)
(spez. Gew. 3,106 ± 0,002)

Substanz Gramm	Verbrauchte ccm C_2H_5ONa	% B_2O_3
0,500	7,90	11,175
0,500	7,95	11,246
0,500	7,90	11,175

IV. Turmalin (grün) von Mina Geraes (Brasilien E)
(spez. Gew. 3,064 ± 0,002)

Substanz Gramm	verbrauchte ccm C_2H_5ONa	% B_2O_3	Jannasch-Calb fanden %	Rammelsberg fand %	Riggs fand %
0,500	8,15	11,45	10,74 } [2]	10,09 [3]	10,29 [4] blaß-grün
0,500	8,15	11,45	9,09 } [2]	—	9,87 oliv.-grün

V. Turmalin (schwarz) von Snarum (Norwegen)

Substanz Gramm	Verbrauchte ccm C_2H_5ONa	% B_2O_3	Rammelsberg fand %	Jannasch-Calb fanden %
0,500	7,75	10,963	9,73	9,93 [5]
0,500	7,70	10,893	—	—

[1]) Hintze, Handbuch d. Min. II, 1897, S. 364.
[2]) Hintze, Handbuch d. Min. II, 1897, S. 367.
[3]) Hintze, Handbuch d. Min. II, 1897, S. 365.
[4]) Hintze, Handbuch d. Min. II, 1897 S. 365.
[5]) Ber. 22, 219 (1889).

VI. Turmalin (schwarz) von Tamatawe (Madagaskar).

Substanz Gramm	Verbrauchte ccm C_2H_5ONa	% B_2O_3	Jannasch-Calb fanden %
0,500	7,50	10,609	9,50[1])
0,500	7,53	10,562	—

VII. Turmalin (schwarz) von Andreasberg
(spez. Gew.: 3,250 ± 0,004).

Substanz Gramm	Verbrauchte ccm C_2H_5ONa	% B_2O_3	Rammelsberg fand %
0,500	7,70	10,893	11,11[2])

VIII. Turmalin (schwarz) von Pierrepont
(spez. Gew.: 3,120 ± 0,002).

Substanz Gramm	Verbrauchte ccm C_2H_5ONa	% B_2O_3	Riggs fand %	Calb fand %
0,500	8,10	11,458	10,15	8,00[3])

IX. Axinit von Dauphiné
(spez. Gew.: 3,235 ± 0,001).

Substanz Gramm	Verbrauchte ccm C_2H_5ONa	% B_2O_3	Rammelsberg fand %	Whitfield fand %
0,700	6,15	6,214	4,50[4])	4,62[5])
0,700	6,13	6,194	5,61	—

[1]) Ber. 22, 219 (1889).
[2]) Hintze, Handbuch d. Min. II, 1897, S. 364.
[3]) Inaug.-Diss., Göttingen 1890.
[4]) Hintze, Handbuch d. Min. II, 1897, S. 509.
[5]) Desgl. S. 509.

X. Datolith von Bergen-Hill (N. Y.)
(spez. Gew.: 3,000 ± 0,002).

Substanz Gramm	Verbrauchte ccm C_2H_5ONa	% B_2O_3	Bodewig fand %	Whitfield fand %
0,300	9,45	22,279	21,14[1])	22,60[2])
0,300	9,43	22,209	—	—

XI. Vesuvian (Wiluit) von Sibirien
(spez. Gew.: 3,319 ± 0,006)

Substanz Gramm	Verbrauchte ccm C_2H_5ONa	% B_2O_3
0,700	6,06	6,123

Die Analyse dieses Wiluits brachte uns eine beachtenswerte, noch besonders aufzuklärende Tatsache. Um nämlich das spezifische Gewicht zu kontrollieren, gaben wir das zerkleinerte Material in eine Barium–Quecksilberjodidlösung, und hierbei zeigte sich, daß sich dasselbe bei einem spezifischen Gewicht von 3,313 in zwei Teile, einen leichteren schwimmenden, und einen schwereren sinkenden trennte. Beide erwiesen sich als stark borsäurehaltig. Der schwerere Teil von der Dichte 3,319 ± 0,006 wurde analysiert. Die Analysen des leichteren Teiles, sowie des gesamten Minerals sollen später nach der weiteren Untersuchung des vorliegenden Falles mitgeteilt werden.

XII. Boracit von Staßfurt (anhydrithaltig).

Substanz Gramm	= C_2H_5ONa ccm	% B_2O_3	Theorie ($2Mg_3B_8O_{15} + MgCl_2$) %
0,200	17,16	62,277	62,33
0,200	17,65	62,418	

Für die besondere Genauigkeit unserer neuen Bestimmungsart spricht vor allem die Tatsache, daß der mit ihr festgestellte

[1] Hintze, Handbuch d. Min. II, 1897, S. 180.
Desgl. S. 180.

Borsäuregehalt in Turmalinen den von der Theorie verlangten Werten vollkommen gerecht wird, wogegen die in der Literatur bisher dafür angegebenen Zahlen sehr schwankende, im allgemeinen zu niedrige sind.

Die eingestellte alkoholische Natronlösung hebt man zweckmäßig in nicht unnütz großem Vorrat in einfachen, gut schließenden Stöpselflaschen auf. Die Büretten, am tadellosesten Gay-Lussac-Büretten, müssen immer sauber unter Verschluß gehalten werden, und zwar während des Gebrauchs durch einen mit einem Stück Kapillarrohr versehenen Korkstöpsel, der jede Verdunstung von Alkohol ausschließt. Eine Benutzung von Nachfüllbüretten ist weniger infolge der von den Alkoholdämpfen veranlaßten anormalen Druckverhältnisse anzuraten.

156. Über Mikroelementaranalyse;

von

Ernst Müller und **Hertha Willenberg.**

(Eingegangen am 3. November 1918.)

Die Unmöglichkeit, gegenwärtig guten Kautschuk zu beschaffen, der ja seither „ein unentbehrliches Material des organischen Mikroanalytikers darstellte“ [1]), veranlaßte uns, die von F. Pregl angegebene Versuchsanordnung in nicht unwesentlicher Weise abzuändern, wodurch nachstehend aufgeführte Vorteile erzielt werden:

1. Unabhängigkeit von der Beschaffenheit der Gummischläuche, weil nur Glasschliffe verwendet werden,
2. Vereinfachung des Apparates, weil nur im Sauerstoffstrom verbrannt wird,
3. Wegfallen der Gasometer, weil der zur Verbrennung nötige Sauerstoff im Apparat selbst entwickelt wird,
4. Wegfallen des Verbrennungsgestells, weil die Brenner selbst mit sehr einfachen Haltern zum Auflegen der Wärmeschutzdächer versehen werden.

Die Anordnung des Apparates ist aus den Figuren 1 und 2 und aus der Photographie I ersichtlich.

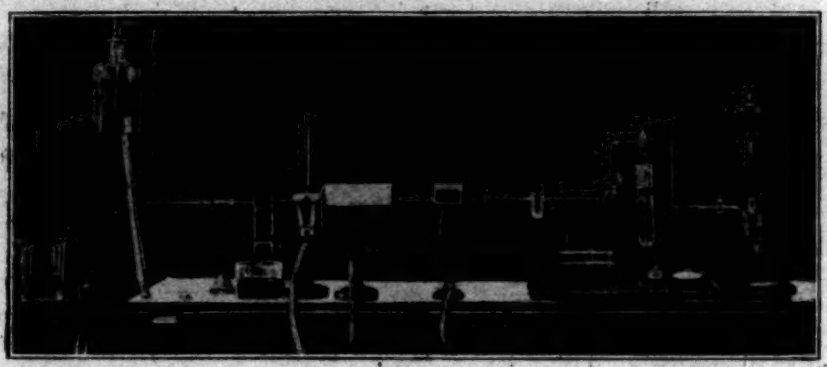
Auf einem auf 3 Kugeln *b* fahrbaren Brett *a* befinden sich 3 Stative *c*, *d* und *e*, von denen das erste den Sauerstoffentwickler *f*, das zweite den Druckregler *g*, *g'* und das dritte den Tropfenzähler *h* und Trockenapparat *i* trägt. Der Sauerstoffentwickler *f* wird durch eine Bandage *k*, der Druckregler *g*, *g'* durch die Bänder *l* und *l'* getragen. Das Niveaugefäß *g* kann zur Regelung des Druckes mittels einer Muffe am Stativ *d* in der Höhe verstellt werden. Das Verbindungsrohr zwischen Tropfenzähler *h* und U-Rohr *i* liegt in einer Gabel *m*.

---

[1]) F. Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse, Verlag J. Springer, Berlin, S. 48, 49.

Der Sauerstoffentwickler besteht aus dem zylindrischen Glasgefäß *f* mit dem Ablaßhahn *n*; oben ist seitlich das Gasentbindungsrohr *o* mit dem Hahn *o'* eingeschmolzen, in der Mitte befindet sich der Tubus *p* mit der aufgeschliffenen Kappe *p'*. Durch diese führt das Trichterrohr *q* mit dem Kugeltrichter *q'*, das fast den Boden des Gefäßes berührt. In dem Gefäß *f* steht das Glassieb *r* auf 3 Glasfüßchen.

Der Sauerstoff wird aus Caroscher Säure und Kaliumbichromat entwickelt. Durch den Tubus *p* wird das Bichromat eingefüllt; eine Mischung von 4 ccm 30 prozent. Wasserstoffsuperoxyd und 20 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) kommt in den Trichter *q'*. Beim Öffnen des Hahnes *o'* fließt die



Photographie I.

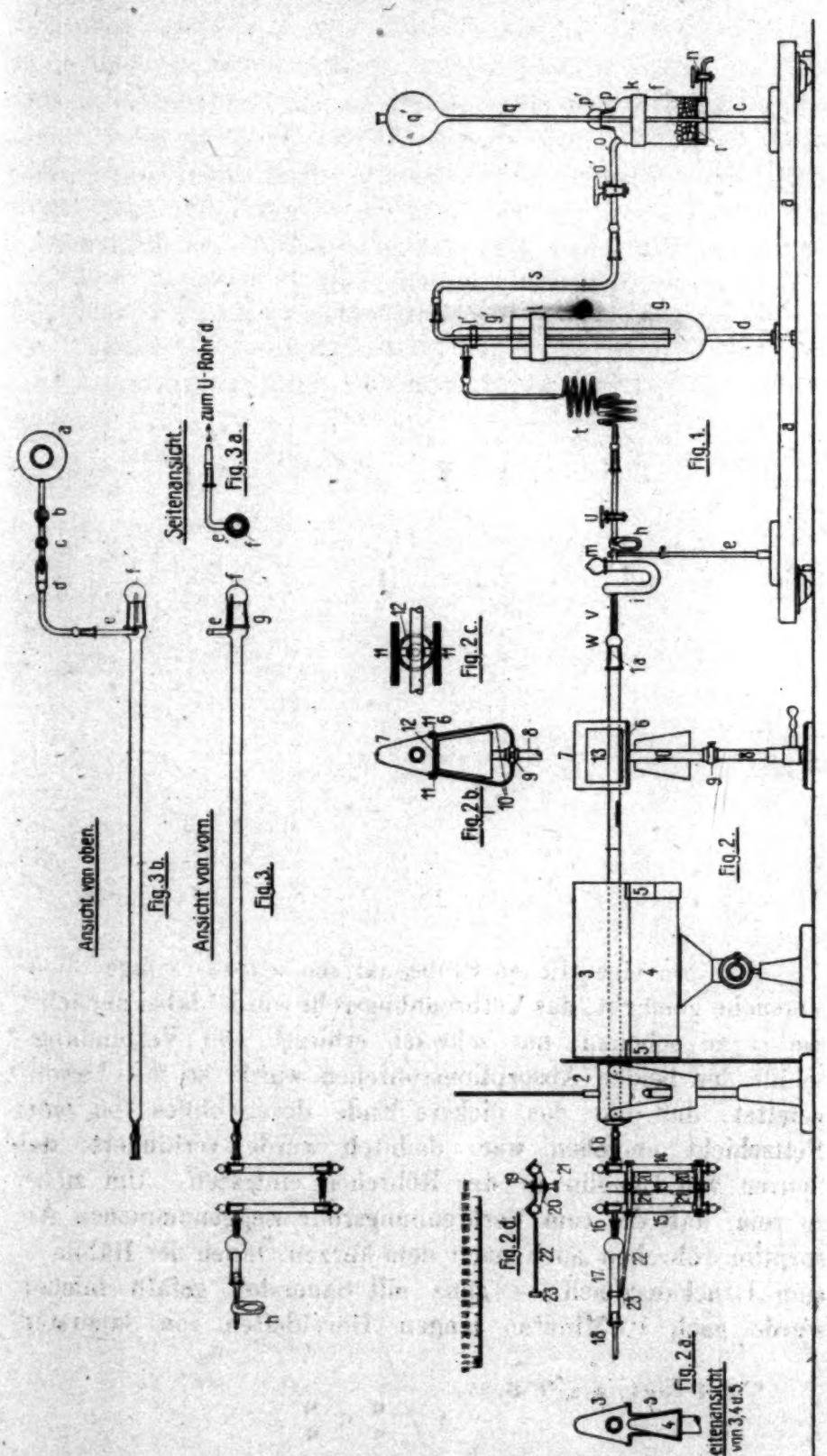
Carosche Säure in das Gefäß *f*, wo sie bei der Berührung mit dem Kaliumbichromat lebhaft Sauerstoff entwickelt. Wird der Hahn geschlossen, so drückt der zunächst weiter entstehende Sauerstoff die Wasserstoffsuperoxydlösung in das Trichterrohr, und nach kurzer Zeit hört die Sauerstoffentwicklung auf. Durch Hahn *n* kann die verbrauchte Flüssigkeit abgelassen werden. Hahn *n* und Schliff *pp'* werden mit Metaphosphorsäure geschmiert. Eine Füllung reicht reichlich für 6 Analysen aus. Um die Geschwindigkeit des Sauerstoffstromes gut regulieren zu können, wird die Bohrung des Hahns *o'* mit Baumwolle ausgestopft. Das Gasentbindungsrohr *o* ist durch das Z-Rohr *s* mittels zweier Schliffe mit dem Druckregler *gg'* verbunden. Das innerste Rohr desselben mündet etwa 1 cm unterhalb des Rohres *g'*, so daß die aus dem innersten Rohr austretenden Gasblasen bei jeder Stellung des Zylinders *g*, der

bis über den Ring *l* mit Kalilauge gefüllt ist, auf jeden Fall durch die Kalilauge streichen müssen. An das Rohr *g'* ist oben, ebenfalls mit Schliff die Glasfeder *t* angesetzt, an welche sich Hahn *u*, Tropfenzähler *h* und Trockenrohr *i* anschließen. Die Capillare *v* verbindet U-Rohr *i* mit der Schliffkappe *w*.

Das Verbrennungsrohr 1 Fig. 2 besitzt am einen Ende einen Außenschliff *1a* von 25 mm Länge, der in die Kappe *w* paßt, am anderen, capillar ausgezogenen Ende ist ein Innenschliff *1b* von 18 mm Länge angesetzt. Das Verbrennungsrohr ist mittels Asbest in der Preglschen Granate *2* befestigt. Als Stütze für das Wärmeschutzdach *3* dienen zwei flache Eisenbänder *5*, die, wie aus Fig. 2a ersichtlich ist, in einfacher Weise um den Langbrenner *4* gelegt sind. Der Halter *6* für das kurze Wärmeschutzdach *7* ist am Brenner *8* folgendermaßen befestigt: An einem mit Schraube versehenen Ring *9*, der auf dem Rohr des Bunsenbrenners *8* verstellt werden kann, sind zwei schmale Messingbändchen *10* angelötet und in der aus Fig. 2b ersichtlichen Weise gebogen. Am oberen Ende befinden sich zwei u-förmige Rinnen *11* (s. a. Fig. 2c). Die Streben *10* werden der größeren Stabilität halber oben durch einen angelöteten Ring *12* miteinander verbunden. Dach *7* steht in den u-förmigen Rinnen. Beide Dächer *3* und *7* bestehen aus Weißblech, das mit Asbestpapier ausgekleidet wird; oben sind zum Abzug der Verbrennungsgase Löcher eingeschlagen. Zur leichteren Kontrolle der Verbrennung ist in das kleine Dach *7* ein Glimmerfenster *13* eingesetzt.

Die Absorptionsröhrchen *14* und *15* werden durch zu Hahnen ausgebildeten Stöpselschliffe abgeschlossen. Absorptionsrohr *14* besitzt seitlich je ein Rohr mit Außenschliff; Rohr *15* trägt oben ein Ansatzrohr mit Außen-, unten ein solches mit Innenschliff von 15 mm Länge (s. a. Fig. 3). In Ansatzrohr *16* ist das Trockenröhrchen *17* mit Verlängerungsrohr *18* eingeschliffen.

Als Halter für die Absorptionsröhrchen dient ein kleines Metallgestell *19*, dessen Form aus Fig. 2 und Fig. 2d ersichtlich ist. Mit je einer Feder *20* und *20'* werden die Röhrchen mittels der Schrauben *21* und *21'* im Gestell festgeklemmt. Die winkelförmige Biegung der unteren Traverse ist so angefertigt, daß beim Anziehen der Schraube *21'* die Absorptionsröhren gegen-


Ansicht von oben.
Fig. 3b.
Ansicht von vorn.
Fig. 3.
Seitenansicht.
zum U-Rohr d.
Fig. 3a.
Fig. 1.
Fig. 2.
Fig. 2b
Fig. 2c.
Fig. 2d.
Fig. 2a.
Seitenansicht von 3, 4 u. 5.

einander gedrückt und dadurch die unteren Schliffe dichtgehalten werden. Eine mit einer Gabel *23* versehene Verlängerung *22* der oberen Traverse dient als Stütze für das Trockenrohr *17*. An Rohr *18* wird, wie schon von F. Pregl angegeben, eine Mariottesche Flasche angeschlossen. Sämtliche Schliffe sind mit kleinen Messingfedern gegen freiwilliges Lüften geschützt. Die Hahnschliffe und der Verbindungsschliff der beiden Absorptionsröhrchen werden mit wenig Lanolin gedichtet, Schliff *1b* mit etwas japanischem Wachs.

Die Ausführung der Analyse.

Das Verbrennungsrohr wurde mit F. Pregls Universalfüllung[1]) — Bleichromat und Kupferoxyd usw. — beschickt und im Sauerstoffstrom ausgeglüht.

Die Absorptionsröhren wurden, wie bei der Makroanalyse üblich, mit gesiebtem Chlorcalcium und Natronkalk gefüllt. Bei der Wägung der Röhrchen, die nach Pregls Vorschrift abgewischt wurden, zeigte es sich, daß erst nach etwa 7 maliger Wiederholung des Abwischens Gewichtskonstanz eintrat. Diese Beobachtung bestätigte sich stets bei Benutzung neuer Absorptionsröhren. Ob hier eine Eigenschaft des Kriegsglases vorlag, konnten wir nicht feststellen, weil uns kein geeignetes Glas aus Friedenszeiten zur Verfügung stand. Bei trockenem Wetter trat stets nach 10—15 Minuten Gewichtskonstanz der Röhrchen ein; bei feuchter Luft mußte 20—25 Minuten gewartet werden.

Vor den eigentlichen Probeanalysen wurden einige blinde Versuche gemacht; das Verbrennungsrohr wurde dabei zunächst, um es zu schonen, nur schwach erhitzt. Der Verbindungsschliff der beiden Absorptionsröhrchen wurde so mit Lanolin gefettet, daß nur das dickere Ende des Schliffes von einer Fettschicht umgeben war; dadurch wurde verhindert, daß Spuren von Lanolin in das Röhrchen eintraten. Um sicher zu sein, daß die vom Verbrennungsrohr weggenommenen Absorptionsröhrchen auch nach dem kurzen Öffnen der Hähne — zum Druckausgleich — ganz mit Sauerstoff gefüllt blieben, wurde nach 10 Minuten langem Durchleiten von Sauerstoff,

[1]) F. Pregl, a. a. O. S. 25.

wobei das Abflußrohr der Mariotteschen Flasche so gestellt war, daß pro Minute 4 ccm Wasser ausflossen, das Ausflußrohr der Mariotteschen Flasche hochgestellt, so daß ein Überdruck von 8,5 cm Wassersäule im Apparat entstand. Nach etwa 3 Minuten begann das Wasser aus dem hochgestellten Rohre zu tropfen. Nun erst wurden die Hähne der Absorptionsröhrchen geschlossen und diese mit dem Gestell *19* vom Verbrennungsrohr abgenommen und in das Wägezimmer gebracht. Nach 5 Minuten wurde je ein Hahn jedes Absorptionsrohres einen Augenblick geöffnet; dann erst wurden die Röhrchen abgewischt, Spuren von Fett mit etwas Äther auf Baumwolle, die um einen mit Gewinde versehenen Stahldraht gewickelt war, entfernt und nach weiteren 10—15 Minuten gewogen.

Die Zunahme nach dem ersten blinden Versuch betrug beim Chlorcalciumrohr ± 0, beim Natronkalkrohr + 105 Tausendstel Milligramme. Nach dem zweiten Versuch beim Chlorcalciumrohr ± 0, beim Natronkalkrohr + 60 Tausendstel Milligramme. Nach dem dritten Versuch beim Chlorcalciumrohr + 3, beim Natronkalkrohr + 8 Tausendstel Milligramme.

An diesen letzten blinden Versuch wurde sofort eine Verbrennung angeschlossen. Zum Einbringen des mit Substanz gefüllten Schiffchens in das Verbrennungsrohr wurde Hahn *u* am Tropfenzähler *h* geschlossen, dann wurde Kappe *w* durch Hin- und Herdrehen gelockert, hierauf das Brett *a* etwa 5 cm nach rechts und alsdann etwa 10 cm zurückgeschoben. Nun konnte das Schiffchen bequem in das Verbrennungsrohr eingeschoben werden. Nach schwachem Einfetten der hinteren Hälfte des Schliffes *1a* wurde das Brett *a* wieder an seine ursprüngliche Stelle geschoben, Kappe *w* fest auf Schliff *1a* gesetzt und mit zwei Federklammern festgehalten.

Die Analysen ergaben wohl annähernde Werte für Kohlenstoff, aber viel zu kleine Wasserstoffwerte.

1. 5,380 mg Acetanilid gaben 14,032 mg CO_2 und 2,250 mg H_2O.
2. 4,612 mg Acetanilid gaben 12,020 mg CO_2 und 3,405 mg H_2O.

	Berechnet für C_8H_9ON:	Gefunden: 1.	2.
C	71,11	70,69	71,10 %
H	6,66	4,68	5,42 „

Eine einfache Überlegung gibt die Erklärung für diese Tatsache. Bei der Verbrennung, während welcher die Füllung des Verbrennungsrohres auf dunkle Rotglut erhitzt wurde, stieg auch die Temperatur der Absorptionsröhrchen um einige Grade; natürlich erwärmte sich das Chlorcalciumrohr stärker als das Natronkalkrohr. Nimmt man für das Chlorcalciumrohr nur eine Temperaturzunahme von 10° an, so müßte man den Sauerstoff unter 36,7 cm Wasserdruck bringen, um in dem Absorptionsröhrchen ebensoviel Sauerstoff zu haben, als vor der Erwärmung; denn aus der Zustandsgleichung der Gase $p\,v = \frac{p_0 v_0}{273}\,T$ ergibt sich, da ja wegen der geringen Ausdehnung des Glases das Volumen des Röhrchens fast unverändert, somit $v = v_0$ bleibt, $p = \frac{p_0}{273}\,T$. Nimmt man $p_0 = 760$ mm Quecksilbersäule und $T = 273 + t$ und setzt für t die Temperaturerhöhung 10°, so erhält man $p = \frac{760}{273}(273 + 10) = 787$ mm Quecksilber, oder 787 mm − 760 mm = 27 mm Quecksilber — entsprechend 27 × 13,6 = 367 mm Wassersäule — Druckerhöhung.

Da wir, wie oben angegeben, nur 8,5 cm Überdruck mit der Mariotteschen Flasche erzeugten, so wurde nach Beendigung der Analyse, nach dem Erkalten der Röhrchen, beim Öffnen des Hahns am Chlorcalciumrohr zur Ausgleichung des Druckes etwas Luft eingesaugt, die wegen ihres geringeren spez. Gewichtes die zu kleine Gewichtszunahme des Röhrchens hervorrief.

Zur Vermeidung des durch die Erwärmung der Absorptionsröhrchen bedingten Fehlers gab es zwei Möglichkeiten:

1. Erhöhung des Gasdruckes, oder 2. Abkühlung der Röhrchen.

Um Undichtigkeiten des Apparates zu vermeiden, wählten wir den zweiten Weg. Die Absorptionsröhren wurden mit etwas dünnem Flanell umwickelt, der mittels der Federn *20* und *20'* festgehalten wurde; der Flanell ward mit kaltem Wasser benetzt. Nach Beendigung der Analyse wurde zunächst der obere Hahn des Natronkalkrohres geschlossen und dann der obere Hahn des Chlorcalciumrohres; hierauf wurden die Absorptionsapparate sowohl vom Verbrennungsrohr, wie vom Chlorcalcium-

rohr *17* gelöst und noch auf dem Gestell *19* in das Wägezimmer gebracht. Dort wurde der zur Kühlung angebrachte Flanell abgenommen und die Röhrchen nach dem Abtrocknen 5 Minuten liegen gelassen. Dann wurde der obere Hahn des Natronkalkrohres kurz geöffnet, um den Überdruck an Sauerstoff auszugleichen; und endlich wurden nach dem Schließen auch der unteren Hähne die Absorptionsröhrchen auseinander genommen, wie üblich abgewischt und gewogen.

Die Probeanalysen ergaben nun sofort stimmende Werte.

1 a. 4,544 mg Acetanilid gaben 11,840 mg CO_2 und 2,681 mg H_2O.
b. 3,556 mg Acetanilid gaben 9,219 mg CO_2 und 2,024 mg H_2O.

Berechnet für C_8H_9ON:		Gefunden:	
C	71,11	a) 71,05	b) 70,89 %
H	6,66	6,60	6,37 „

Der Versuch, das Einfetten des Verbindungsschliffes der beiden Absorptionsröhrchen zu unterlassen, zeigte, daß es unbedingt nötig ist, die Schliffe mit Fett zu dichten.

1 c. 4,795 mg Acetanilid gaben 12,490 mg CO_2 und 2,880 mg H_2O.

Berechnet für C_8H_9ON:		Gefunden:
C	71,11	69,45 %
H	6,66	6,60 „

Die nachstehend angeführten weiteren Probeanalysen, bei denen wir z. T. sehr geringe Substanzmengen anwandten, wurden innerhalb zweier Tage ausgeführt:

2 a. 4,734 mg Monophenylharnstoff gaben 10,630 mg CO_2 und 2,500 mg H_2O.
b. 5,719 mg Monophenylharnstoff gaben 12,934 mg CO_2 und 2,917 mg H_2O.

Berechnet für $C_7H_8ON_2$:		Gefunden:	
C	61,70	a) 61,76	b) 61,78 %
H	5,91	5,92	5,72 „

3 a. 4,503 mg Antipyrin gaben 11,625 mg CO_2 und 2,560 mg H_2O.
b. 5,630 mg Antipyrin gaben 14,500 mg CO_2 und 3,200 mg H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{12}ON_2$:		Gefunden:	
C	70,17	a) 70,40	b) 70,26 %
H	6,43	6,27	6.35 „

4. 1,542 mg p-Bromnitrobenzol gaben 2,015 mg CO_2 u. 0,338 mg H_2O.

Berechnet für $C_6H_4NO_2Br$:		Gefunden:
C	35,63	35,64 %
H	2,00	2,40 „

5. 4, 290 mg Dibrombenzol gaben 4,799 mg CO_2 und 0,765 mg H_2O.

Berechnet für $C_6H_4Br_2$:		Gefunden:
C	30,52	30,51 %
H	1,71	1,99 „ .

6. 1,832 mg Nitroguanidin gaben 0,785 mg CO_2 und 0,640 mg H_2O.

Berechnet für $C_6H_4N_4O_2$:		Gefunden:
C	11,54	11 69 %
H	3,84	3,90 „ .

7. 2,357 mg Phtalimid gaben 5,655 mg CO_2 und 0,750 mg H_2O.

Berechnet für $C_8H_5O_2N$:		Gefunden:
C	65,27	65,45 %
H	3,43	3,55 „ .

8. 5,737 mg Toluol gaben 19,201 mg CO_2 und 4,504 mg H_2O.

Berechnet für C_7H_8:		Gefunden:
C	91,31	91,32 %
H	8,69	8,73 „ .

9. 5,630 mg Benzol gaben 19,125 mg CO_2 und 4,050 mg H_2O.

Berechnet für C_6H_6:		Gefunden:
C	92,66	92,69 %
H	7,73	8,01 „ .

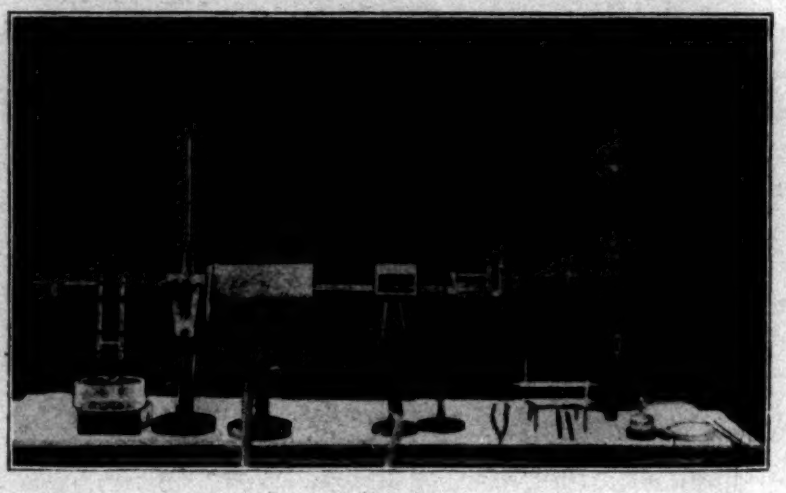
10. 3,890 mg Hexahydrotoluol gaben 12,220 mg CO_2 und 4,938 mg H_2O.

Berechnet für C_7H_{14}:		Gefunden:
C	85,72	85,68 %
H	14,28	14,20 „ .

Die Füllung der Absorptionsröhrchen reicht bei den sehr kohlenstoffreichen Verbindungen, die verbrannt wurden, für acht Analysen aus. Zum Zusammensetzen der Röhrchen und zum Verbinden derselben mit dem Verbrennungsrohr und der Mariotteschen Flasche werden nur ca. 20—30 Sekunden gebraucht.

Die guten Analysenresultate zeigten, daß sämtliche Schliffe vorzüglich dicht hielten, und man konnte erwarten, daß denselben ohne Gefahr für das gute Ergebnis der Analyse beträchtliche Gasüberdrucke zugemutet werden durften. Darin lag die Möglichkeit, den Verbrennungsapparat weiter zu vereinfachen. Bei der neuen Anordnung (s. Fig. 3, 3a und 3b und Photographie II) wurde auf die Benutzung der Mariotteschen Flasche — die bei Verwendung von Kautschukschläuchen

unbedingt nötig ist[1]) — verzichtet. Zur Kontrolle des Ganges der Verbrennung dient der kleine Blasenzähler *h* Fig. 3 am Ende des Apparates. Der Druckregler konnte ebenfalls entbehrt werden, weil der Sauerstoffstrom ausgezeichnet zu regulieren war mittels des Hahnes *b* Fig. 3b, dessen Bohrung mit Baumwolle ausgestopft wurde. Endlich konnte noch das fahrbare Brett *a* Fig. 1 wegfallen, weil die Zufuhr des Sauerstoffs durch ein Rohr geschah, das direkt hinter dem Schliff *g* Fig. 3 und 3b in das Verbrennungsrohr eingeschmolzen war und dessen Ende im Hohlraum der aufgeschliffenen Kappe *f*



Photographie II.

mündete. Um das Schiffchen in das Verbrennungsrohr einzuführen, brauchte nur die Kappe *f* entfernt zu werden. Die übrige Anordnung ist aus den Figuren 3, 3a und 3b zu ersehen: *a* (Fig. 3b) ist der Sauerstoffentwickler; *b* der Regulierungshahn; *c* ein Tropfenzähler und *d* das Trocken-U-Rohr. Da wir nur halogenfreie Substanzen zu analysieren haben, zu deren Verbrennung die gewöhnliche Kupferoxydfüllung genügt, ließen wir unser Verbrennungsrohr aus Quarzglas anfertigen[2]); es verbiegt sich nicht beim Erhitzen, wie die Glasröhren, und das Kupferoxyd kann ohne Verwendung eines besonderen Drahtröllchens direkt angeheizt werden. Zur bequemen Re-

[1]) A. a. O. S. 47, 50.

[2]) Firma W. C. Heraeus, Hanau.

gulierung der Verbrennung wurde ein 5 cm breites Platinblech an Stelle der kurzen Pregl schen Drahtnetzrolle um das Quarzrohr gelegt.

Nachstehend aufgeführte Analysen zeigen die Brauchbarkeit des Apparates:

1. 4,590 mg Phtalimid gaben 10,801 mg CO_2 und 1,308 mg H_2O.

Berechnet für $C_8H_5O_2N$:		Gefunden:
C	65,27	65,29 %
H	3,43	3,20 „

2a. 4,312 mg Pyramidon gaben 10,710 mg CO_2 und 2,725 mg H_2O.

b. 5,782 mg Pyramidon gaben 14,132 mg CO_2 und 3,761 mg H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{17}ON_3$:		Gefunden:	
C	67,53	a) 67,75	b) 67,34 %
H	7,35	7,07	7,31 „

3. 3,570 mg Dinitrobenzol gaben 5,619 mg CO_2 und 0,750 mg H_2O.

Berechnet für $C_6H_4N_2O_4$:		Gefunden:
C	42,90	42,95 %
H	2,40	2,36 „

4. 2,490 mg Nitroanilin gaben 4,636 mg CO_2 und 0,972 mg H_2O.

Berechnet für $C_6H_6N_2O_2$:		Gefunden:
C	52,20	51,98 %
H	4,30	4,47 „

Zum Schlusse möchten wir noch bemerken, daß es oft sehr leicht ist, mit Hilfe der Mikroelementaranalyse zu unterscheiden, ob in der Analysensubstanz eine einheitliche Verbindung vorliegt, oder ob dieselbe aus einem Gemisch verschiedenartiger Substanzen besteht. Während die Analysenwerte bei wiederholten Verbrennungen einer und derselben reinen Substanz nur Differenzen von wenigen Zehntel Prozent ergeben, findet man bei der Analyse von festen Substanzgemischen Unterschiede von vielen Prozenten, natürlich unter der Voraussetzung, daß die einzelnen Bestandteile des Gemisches nicht zufällig gleichen Prozentgehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff besitzen. Bei der Makroanalyse werden auch, wie leicht einzusehen ist, bei wiederholten Analysen desselben Gemisches jedesmal ungefähr die gleichen Werte erhalten.

Heidelberg, Ende Oktober 1918.

Über Carbaminglykolsäuren;

von

Alfred Ahlqvist.

(Eingegangen am 25. Dezember 1918.)

Alkohole geben mit Carbaminsäuren Ester, benannt Urethane, die auf verschiedene Weise dargestellt werden können, wie durch Einwirkung von Ammoniak oder Amine auf Kohlensäureester oder Chlorameisensäureester, durch Erhitzen von Harnstoffen mit Alkoholen, durch Einwirkung von Carbaminsäurechlorid auf Alkohole oder Natriumalkoholate, sowie durch Addition von Alkoholen an Isocyansäureester. Die Urethane sind farblos und krystallisieren gewöhnlich gut. Die einfacheren lassen sich ohne Zersetzung destillieren und sind nicht selten in Wasser löslich. Als gleichzeitig Ester und Amide werden sie beim Kochen mit Basen in Alkohol, Kohlensäure und Ammoniak zersetzt. Viele von ihnen üben eine hypnotische Wirkung aus.

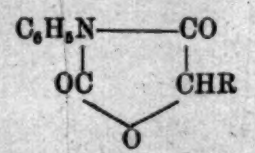
Aus Oxysäuren dürften ebenfalls Carbaminate dargestellt werden können, die ja dann gleichzeitig Säuren und Urethane, z. B. $HOCOCH_2O.CO.NH_2$, werden, also Carbaminestersäuren.[1]) Solche sind schon in einzelnen Fällen bekannt. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Chlorcarbonglykolsäureäthylester und Chlorcarbonmilchsäureäthylester haben nämlich J. Thiele und F. Dent[2]) Ester der einfachsten dieser Säuren, der Carbaminglykolsäure und der Carbaminmilchsäure, dargestellt, und beim Nitrieren letztgenannter Verbindungen gewannen sie Ester der Nitrocarbaminglykolsäure und der Nitrocarbaminmilchsäure. — Ferner hat E. Lambling[3])

[1]) Diese Verbindungen „Urethansäuren" zu nennen, erscheint weniger geeignet, da diese Bezeichnung besser auf Säuren vom Typus $HOCOCH_2.NH.COOR$ paßt.

[2]) Ann. Chem. **302**, 263, 265 (1898).

[3]) Compt. rend. **127**, 64, 188 (1898) (auch Bull. soc. chim. (1898) [3] **19**, 771, 779); Bull. soc. chim. [3] **19**, 776 (1898); [3] **27**, 441, 606, 871 (1902); [3] **29**, 122 (1903).

zahlreiche Phenylcarbaminestersäuren sowie Derivate derselben dargestellt. Seine Arbeiten haben zunächst bezweckt zu prüfen, ob die in der Nähe von einer OH-Gruppe stehenden negativen Gruppen wie C_6H_5, CN, CO usw. die Allgemeingültigkeit der von A. W. Hoffmann entdeckten Reaktion, nach welcher Phenylisocyanat sich an verschiedene Alkohole und Phenole addieren läßt, beschränken. Die diesbezüglich von Lambling untersuchten Oxysäuren sind Glykolsäure, Mandelsäure, β-Oxybuttersäure, α-Oxybuttersäure, α-Oxyisobuttersäure, normale α-Oxyvaleriansäure, α-Oxyisovaleriansäure, Diäthylglykolsäure, Benzilsäure und Salicylsäure. Indem er Phenylisocyanat auf die Ester dieser Säuren einwirken ließ, erhielt er Phenylcarbaminglykolsäureäthylester (Glykolsäureäthylesterphenylurethan) usw. In einigen Fällen sind auch die entsprechenden Nitrile und Anilide dargestellt worden, jene aus Oxysäurenitrilen, diese aus freien Oxysäuren und Phenylisocyanat. In vielen Fällen hat Lambling jene Phenylcarbaminsäureester mit Natronlauge verseift und aus den dabei erhaltenen Natriumsalzen die entsprechenden Säuren mit Chlorwasserstoffsäure freigemacht. Durch Erhitzen mit Wasser wurden die isolierten Phenylcarbaminestersäuren in Anhydride übergeführt, die ihrer Konstitution nach als substituierte α,μ-Diketooxazolidine der Formel



oder eines Tautomeres hiervon aufgefaßt werden können. Die von Lambling dargestellten Anhydride und die entsprechenden Hydrate sind in kaltem Wasser schwer löslich. Die erstgenannten Verbindungen sind an und für sich indifferent, lösen sich aber in warmer Sodalösung, wobei die Ringbindung gesprengt wird und Salze der entsprechenden Hydrate entstehen.[1]) — Außerdem hat B. Holmberg[2]) gewisse hierher

[1]) Nach Lamblings Angaben hat M. W. Travers ungefähr gleichzeitig einige Versuche angestellt, Phenylisocyanat an Milch- und Oxybuttersäure zu addieren: The action of phenylisocyanate on certain hydroxyacids and their esters. London, 1898 (nach Lamblings erster Mitteilung zitiert). [2]) Dies. Journ. [2] 84, 658, 665, 667 (1911).

gehörige Verbindungen durch Oxydation der entsprechenden Thiocarbaminverbindungen mit Brom oder Kaliumpermanganat erhalten, wobei Schwefel gegen Sauerstoff vertauscht wurde. So hat er aus Äthylthiocarbaminglykolsäure Äthylcarbaminglykolsäure und aus Phenylthiocarbaminglykolsäure und deren Anhydrid die, wie oben gesagt, schon früher von Lambling dargestellte Phenylcarbaminglykolsäure und ihr Anhydrid erhalten. — Schließlich haben W. Traube und R. Ascher[1]) Anhydride der Carbaminglykolsäure, Carbaminmilchsäure und Carbaminmandelsäure dargestellt, die sie aus den entsprechenden Isohydantoinen durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure gewonnen haben. Diese nicht phenylsubstituierten Anhydride sind in Wasser leicht löslich.

Obgleich also schon mehrere (besonders Phenyl-) Carbaminestersäuren bekannt sind, so ist doch, insbesondere betreffs der denkbar einfachsten der hierher gehörigen Säuren unsere Kenntnis ihrer Chemie äußerst fragmentarisch. Da es sich jedoch um verhältnismäßig einfach zusammengesetzte und in mehreren Hinsichten interessante Verbindungen handelt, für deren Darstellung außerdem Holmbergs obenerwähntes Verfahren eine allgemeine und bequeme Synthesemethode darbietet, so habe ich auf Veranlassung von Prof. Holmberg eine umfassendere Untersuchung der Carbaminestersäuren begonnen. Diese Untersuchung hat bisher die Carbamin- sowie Mono- und Diäthylcarbaminglykolsäuren umfaßt und soll sich auch auf die Carbaminate anderer Oxysäuren erstrecken; ferner beabsichtige ich auch, die physiologischen Wirkungen der leichter zugänglichen hierher gehörigen Verbindungen zu untersuchen.

Wie schon oben gesagt, war das Ausgangsmaterial meiner Versuche in letzter Hand Thiocarbaminglykolsäuren, die in verschiedenen Fällen aus geeigneten Thiocarbonglykolsäuren dargestellt worden waren. Holmberg hat bereits mehrere von diesen beschrieben; zumal es sich aber darum handelte, die beste Präparationsmethode zu finden, mußten Holmbergs Untersuchungen über diese Säuren zum Teil ergänzt und aus-

[1]) Ber. 46, 2080, 2081, 2082 (1913).

gebaut werden, weshalb diesen Vorarbeiten ein besonderes Kapitel gewidmet ist.

Experimentelles.

I. Zur Kenntnis der Thiocarbonglykolsäuren.

Von den hier unten besprochenen Säuren hat Holmberg bereits Äthylcarbothiolonglykolsäure[1]), $C_2H_5S.CS.OCH_2COOH$[2]), und Carbothiolondiglykolsäure, $HOCOCH_2S.CS.OCH_2COOH$[3]), nach derselben von mir nun benutzten Methode präpariert[4]), während Acetamidcarbothiolonglykolsäure bisher noch nicht bereitet worden ist. Das Reaktionsschema für die Entstehung dieser Säure wird:

$$NaOCOCH_2OH + CS_2 + KOH = H_2O + NaOCOCH_2O.CS.SK$$
$$\xrightarrow{ClCH_2.CO.NH_2} NaOCOCH_2O.CS.SCH_2CONH_2 + KCl$$

und die Bereitung fand in folgender Weise statt. In einer Lösung von 286 g (= 1 Mol) Krystallsoda in 300 g Wasser wurden durch allmählichen Zusatz 95 g (= 1 Mol) Monochloressigsäure gelöst. Die Lösung wurde darauf 3—4 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. In der so entstandenen Lösung von glykolsaurem Natrium wurden nach Erkalten 70 g (= 1 Mol) Kaliumhydroxyd gelöst, worauf 24 Stunden lang mit 78 g (= 1 Mol) Schwefelkohlenstoff kräftig geschüttelt wurde, der dabei allmählich fast vollständig in Lösung ging. Dieser jetzt rotgelben, Alkalisalz von Carbothiolonglykolsäure enthaltenden Lösung wurde pulverisiertes Chloracetamid zugesetzt, wobei keine Wärmeentwicklung bemerkt wurde, und die Mischung wurde 6 Stunden turbiniert. Dabei ging das Chloracetamid in Lösung, während die Flüssigkeit eine gelbliche Färbung

[1]) Verkürzung für Äthylcarbo*thiolthion*glykolsäure.

[2]) Dies. Journ. [2] 75, 174 (1907); dort als Äthyl-α Δ-dithiocarbonglykolsäure bezeichnet. Von Meyer und Jacobson *O*-Dithiocarboxyglykolsäureäthylester genannt.

[3]) Dies. Journ. [2] 71, 291 (1905); als α Δ-Dithiocarbondiglykolsäure bezeichnet.

[4]) Die von Holmberg angegebenen Rezepte gehen von fertigbereiteter Glykolsäure aus. Bei Arbeiten im größeren Maßstab ist jedoch die Lösung von glykolsaurem Natron nebst Chlornatrium direkt benutzt worden, die bei Hydrolysierung von Monochloressigsäure nach dem unten bei Acetamidcarbothiolonglykolsäure angegebenen Verfahren entsteht.

annahm; gleichzeitig entstand darin ein außerordentlich fein verteilter, krystallinischer Niederschlag, der, wie unten gezeigt werden wird, aus Trithiocarbondiglykolsäureamid bestand. Dasselbe wurde abgenutscht und die Lösung mit einer erkalteten Mischung von 100 g konz. Schwefelsäure und 50 g Wasser versetzt. Dabei schied sich die Acetamidcarbothiolonglykolsäure unmittelbar als ein Öl aus, das beim Umrühren schnell in ein grobkrystallinisches, gelbliches Pulver überging. Nach zweistündigem Stehenlassen im Eisschrank wurde der Niederschlag abfiltriert und mit einer geringen Menge eisgekühlten Wassers gewaschen. Extraktion der Mutterlauge mit Äther lohnt sich nicht. Ausbeute 150 g gegen berechnete 209 g, also 72 % der Theorie. Die Säure ist schwer löslich in Äther, Chloroform und Benzol, ziemlich löslich in Alkohol, Aceton und Äthylacetat. Sie ist schwer löslich in kaltem, aber recht leicht löslich in warmem Wasser und geht aus demselben umkrystallisiert als schwach gelbe Prismen hervor. Sie schmilzt unscharf bei 129—130° nach Sintern, das schon bei 123° beginnt.

0,1888 g gaben 0,1998 g CO_2 und 0,0584 g H_2O.
0,3185 g gaben (Kjeldahl) H_3N, entspr. 15,42 ccm 0,0994 n-HCl.
0,2103 g gaben 0,4678 g $BaSO_4$.

Für $HOCOCH_2O.CS.SCH_2CONH_2$ = 209,21:

	Berechnet:	Gefunden:
C	28,68	28,86 %
H	3,37	3,44 „
N	6,70	6,74 „
S	30,66	30,55 „ .

0,2480 g Säure verbrauchten beim Titrieren mit 0,1169 n-Baryt und Phenolphtalein 10,20 ccm Lauge. Äquiv.-Gew. berechnet 209,2 — gefunden 208,0.

Das obenerwähnte Amid der Trithiocarbondiglykolsäure, das aus Chloracetamid und etwas aus Schwefelkohlenstoff und dem Alkali gebildeten Trithiocarbonat entsteht, wurde aus Wasser umkrystallisiert, aus dem es als prachtvolle, goldglänzende Krystallflitter vom Schmp. 206—207° unter Zersetzung ausschied. Bei langsamer Erhitzung schmilzt es bei niedrigerer Temperatur, sogar schon bei 198°.

0,2255 g Substanz gaben (Kjeldahl) H_3N, entsprechend 20,06 ccm 0,0994 n-HCl.

Für $CS(SCH_2CONH_2)_2 = 224,3$:

	Berechnet:	Gefunden:
N	12,49	12,39 %.

II. Zur Kenntnis der Thiocarbaminglykolsäuren.

Nach Holmberg besteht die primäre Reaktion zwischen Ammoniak, primären oder sekundären Aminen und Carbothiolonglykolsäuren in Abspaltung von Mercaptan und Bildung von Thiocarbaminsäureestern der Glykolsäure, Thiocarbaminglykolsäuren, gemäß der Formel:

$$HOCOCH_2O.CS.SR + HNR_1R_2 = HOCOCH_2O.CS.NR_1R_2 + HSR.$$

Unter Anwendung dieser Reaktion hat Holmberg[1]) aus Äthylcarbothiolonglykolsäure und Ammoniak, Äthyl- und Diäthylamin resp. Thiocarbamin-, Äthylthiocarbamin- und Diäthylthiocarbaminglykolsäure dargestellt. Außerdem hat er aus Anilin und Carbothiolondiglykolsäure Phenylthiocarbaminglykolsäure gewonnen. Die an Stickstoff noch Wasserstoff gebunden haltenden Thiocarbaminglykolsäuren haben gewöhnlich durch Erhitzen in Lösung zu inneren oxazolartigen Anhydriden dehydratisiert werden können. Bei meiner Untersuchung wurden als Zwischenprodukte die aliphatischen der hier genannten Säuren nebst deren Anhydriden benutzt. Diese Verbindungen sind von mir hauptsächlich nach Holmbergs Verfahren aus den drei obengenannten Thiocarbonglykolsäuren dargestellt worden. Unter ihnen gewährt die Äthylcarbothiolonglykolsäure den Vorteil, daß bei ihrer Zersetzung mit den Stickstoffbasen als Nebenprodukt Äthylmercaptan entsteht, das leicht entfernt werden kann. Bei derselben Zersetzung der Carbothiolondiglykolsäure und Acetamidcarbothiolonglykolsäure bildet sich dagegen als Nebenprodukt Thioglykolsäure bzw. Thioglykolsäureamid, die jedoch, hinsichtlich der Isolierung dieser Thiocarbaminglykolsäurederivate, in der Regel nicht störend einwirkten. In Übereinstimmung hiermit habe ich gefunden, daß die beiden letztgenannten Thiocarbonglykolsäuren sich als Ausgangsmaterial zur Darstellung sowohl von Thiocarbamin-

[1]) Dies. Journ. [2] 84, 653 (1911).

glykolsäure, als auch von Äthyl- und Diäthylthiocarbaminglykolsäure benutzen lassen, jedoch mit der Beschränkung, daß Carbothiolondiglykolsäure sich als Ausgangsmaterial zur Bereitung von Thiocarbaminglykolsäure nicht eignet. Hierbei erhält man auch die Thiocarbaminglykolsäuren nicht selten in reinerer, handlicherer Form oder in besserer Ausbeute, als wenn man von Äthylcarbothiolonglykolsäure ausgeht. Als Neuheit auf diesem Gebiete liegt das Anhydrid der Thiocarbaminglykolsäure vor. Holmberg meint zwar, diese Verbindung dargestellt zu haben[1]), hat sich aber infolge unvollständiger Analysen in diesem Punkte geirrt, wie unten näher gezeigt werden soll.

Thiocarbaminglykolsäure.

Diese Säure entsteht in bester Ausbeute aus Äthylcarbothiolonglykolsäure (Holmberg[2]), aber leichter rein aus Acetamidcarbothiolonglykolsäure; aus Carbothiolondiglykolsäure dagegen kann sie in keiner nennenswerten Ausbeute gewonnen werden.

Darstellung aus Acetamidcarbothiolonglykolsäure. 21 g (= $^1/_{10}$ Mol) Acetamidcarbothiolonglykolsäure werden mit 20 ccm (= $^3/_{10}$ Mol) 25-prozent. wässerigem Ammoniak versetzt. Dabei löst sich die Säure unmittelbar unter starker Wärmeentwicklung zu einer dunkelgelben Flüssigkeit, die Thioglykolsäurereaktion gibt. Nach 24 Stunden ist die Lösung noch klar, aber da sie mit dem Ammoniumsalz der Thiocarbaminglykolsäure übersättigt ist, scheidet sie beim Umrühren dieses Salz in reichlicher Menge als mikroskopische Nadeln aus, die nach Kühlung in Eiswasser abfiltriert werden. Dieses durch Waschen mit Alkohol weiß werdende Salz erhält man bei Umkrystallisation daraus als blendend weiße, glänzende Nadeln vom Schmp. ca. 160° unter Zersetzung.

0,1227 g gaben 20,20 ccm N_2 bei 21° und 760 mm.[3])
0,1563 g gaben 0,2376 g $BaSO_4$.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 79, 259 (1909).
[2]) Dies. Journ. [2] 75, 179 (1907).
[3]) Kjeldahlbestimmungen ergaben aus unaufgeklärter Ursache zu niedrige Werte.

Für $H_4NOCOCH_2O.CS.NH_2$ = 152,15:

	Berechnet:	Gefunden:
N	18,42	18,65 %
S	21,08	20,88 „ .

Aus dem Ammoniumsalz wurde die Säure auf üblichem Wege isoliert. Umkrystallisiert durch Fällung mit Tetrachlorkohlenstoff aus Lösung in warmem Äthylacetat wurde sie als dünne, seidenglänzende Schuppen gewonnen, die durch Analyse und Äquivalentgewichtbestimmungen identifiziert wurden.

0,1342 g gaben (Kjeldahl) H_3N, entsprechend 9,96 ccm 0,1011 n-HCl. 0,1576 g gaben 0,2703 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,39	10,51 %
S	23,73	23,56 „ .

0,1580 g verbrauchten beim Titrieren 10,44 ccm 0,1129 n-Baryt; 0,1097 g verbrauchten 7,23 ccm 0,1129 n-Baryt. Äquiv.-Gew. berechnet 135,1; gefunden 134,1; 134,4.

Von anderem Aussehen, als oben beschrieben wurde, nicht als Schuppen, sondern als Krystallpulver, setzte sich aus Äthylcarbothiolonglykolsäure dargestellte Thiocarbaminglykolsäure beim Fällen ihrer Essigesterlösung mit Chlorkohlenstoff ab. Das Krystallpulver erschien unter dem Mikroskop als dicke, häufig kahnförmige Krystalle. Solche Thiocarbaminglykolsäure konnte weder durch wiederholte Umkrystallisation, noch durch Impfen als Schuppen erhalten werden. Erst durch ihre erneute Überführung in Ammoniumsalz, dessen Dekomponierung in Lösung und Ausäthern der Lösung, gewann ich beim Verdampfen des Äthers Tafeln, die mittels Essigester und Chlorkohlenstoff Krystallschuppen von eben genanntem Aussehen ergaben. Die Schuppen schmelzen ungefähr 3° höher als die Stäbe, was darauf hindeutet, daß das abweichende Aussehen der letzteren auf hartnäckig anhaftende Verunreinigungen beruht. Besonders bemerkenswert ist, daß aus Essigester und Chlorkohlenstoff umkrystallisierte Thiocarbaminglykolsäure, unabhängig ihres Aussehens, wenn sie 2—3 Minuten einer Temperatur von 111—112° ausgesetzt wird, bei dieser zum Schmelzen gebracht werden kann. Genanntes Temperaturintervall wurde auch — aber also unrichtig — von Holm-

berg[1]) als Schmelzpunkt dieser Verbindung angegeben. Bei normalem Erhitzen schmelzen die Krystallschuppen bei etwa 125°, aber bei rascher Erhitzung wurde sogar der Schmelzpunkt 134—135° beobachtet. Die Tatsache, daß die Verbindung variierende Schmelzpunkte hat, je nach der Art und Weise der Erhitzung, veranlaßte mich, eine größere Menge derselben zu schmelzen. Hierdurch wurde das bisher nicht dargestellte Anhydrid der Thiocarbaminglykolsäure (vgl. dieses Anhydrid unten) gewonnen, für welches gerade der Schmp. 111—112° kennzeichnend ist. Der variierende Schmelzpunkt der Thiocarbaminglykolsäure dürfte demnach davon abhängen, daß sie beim Erhitzen allmählich in Anhydrid übergeht und als solches schmilzt.

Die Ausbeute an Ammoniumsalz der Thiocarbaminglykolsäure in obenstehendem Versuch wurde auf 15,2 g berechnet, betrug aber nur 8,5 g, außerdem kann aus der Mutterlauge mittels Alkohols noch 1 g ausgefällt werden. Die geringe Ausbeute erklärt sich daraus, daß das Ammoniumsalz in Wasser leicht löslich ist. Zur Erhöhung der Ausbeute wurde versucht, die Carbaminglykolsäure aus der Mutterlauge durch Ausäthern zu gewinnen, nachdem dieselbe mit Schwefelsäure angesäuert worden war. Die Ätherlösung ergab jedoch einen dickflüssigen Rückstand, der erst nach Kühlen in Kältemischung und Impfung mit Thiocarbaminglykolsäure in eine Krystallmasse übergeführt werden konnte, die wegen beigemengter Thioglykolsäure sirupös war. Die Krystallmasse wurde auf Tonteller aufgestrichen, wodurch eine geringe Menge weißer Krystalle erhalten wurde, welche nach Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt der Thiocarbaminglykolsäure besaß. — Aus der ausgeätherten Mutterlauge schieden sich allmählich 1,4 g nierenförmiger Krystallaggregate aus, die an der Luft etwas violett wurden. In Äther waren sie sehr schwer löslich und wurden offenbar aus der wäßrigen Mutterlauge durch den Äther, der sich darin löst, ausgefällt. Nach Umkrystallisation aus Alkohol ließ sich die Substanz als Dithioglykolsäureamid identifizieren. Bei der Zersetzung von Acetamidcarbothiolonglykolsäure durch Ammoniak bildet sich

[1]) Dies. Journ. [2] 75, 180 (1907).

neben Thiocarbaminglykolsäure Thioglykolsäureamid, das jedoch an der Luft, wie P. Klason und T. Carlson[1]) gezeigt haben, sich schnell zu Dithioglykolsäureamid oxydiert. Letzteres ist in den gewöhnlichen Solventien schwer löslich, außer in Wasser, worin es ziemlich löslich ist. Für reines Dithioglykolsäureamid habe ich den Schmp. 157,5—158,5° gefunden. Für dieselbe Verbindung gibt Klason[2]) als Schmp. 155° an.

0,1624 g gaben (Kjeldahl) H_3N, entspr. 17,83 ccm 0,1001 n-HCl.
0,1171 g gaben (Kjeldahl) H_3N, entspr. 12,94 ccm 0,1011 n-HCl.
0,1169 g gaben 0,3011 g $BaSO_4$.

Für $\begin{matrix}SCH_2CONH_2\\SCH_2CONH_2\end{matrix}$ = 180,22:

	Berechnet:	Gefunden:	
N	15,55	15,40	15,65 %
S	35,59	—	35,38 „ .

Darstellung aus Carbothiolondiglykolsäure. Übergießt man 21 g (= $^1/_{10}$ Mol) Carbothiolondiglykolsäure mit 20 ccm (= $^3/_{10}$ Mol) 25-prozent. wäßrigem Ammoniak, löst sich die Säure unter starker Wärmeentwicklung schnell zu einer dunkelgelben Flüssigkeit. Die nach 24 Stunden noch klare Lösung gibt starke Reaktion für Thioglykolsäure und scheidet beim Impfen mit dem Ammoniumsalz der Thiocarbaminglykolsäure kleine Krystallnadeln aus, die unter dem Mikroskop dasselbe Aussehen haben, wie die auf anderem Wege erhaltenen Präparate dieses Salzes. Die geringe Menge Krystalle, die sich im Laufe von 10 Minuten ausgebildet hatte, wurde schnell abgesaugt, da die Flüssigkeit eine große Neigung hat, außer den Nadeln auch Krystalle eines anderen Typus abzusetzen. Nach Umkrystallisation der Substanz aus Alkohol konnte durch Schmelzpunkt ca. 160° unter Zersetzung und Stickstoffbestimmung festgestellt werden, daß sie mit dem Ammoniumsalz der Thiocarbaminglykolsäure identisch war.

0,1389 g gaben 22,70 ccm N_2 bei 19° und 757 mm.

Für $H_4NOCOCH_2O.CS.NH_2$ = 152,15:

	Berechnet:	Gefunden:
N	18,42	18,63 % .

[1]) Ber. 39, 736 (1906). [2]) Ber. 14, 411 (1881).

Die von dem Ammoniumsalze abfiltrierte Flüssigkeit erstarrte schnell zu einem Krystallbrei von gelben Krusten, die aus mikroskopischen, tafelförmigen Krystallen zusammengesetzt erschienen. Löst man diese Krystallmasse nach Absaugen in geringerer Menge Wasser und wird die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert, so erhält man einen reichlichen Niederschlag schwefelgelber, aufeinander geschichteter Platten. Nach wiederholter Umkrystallisation aus Wasser wurde dieser Stoff als Trithiocarbondiglykolsäure vom Schmp. 172—173° identifiziert.

0,2092 g verbrauchten zum Neutralisieren 16,5 ccm 0,1129 n-Baryt.

Für $(HOCOCH_2S)_2:CS$ = 226,25:

	Berechnet:	Gefunden:
Äquiv.-Gew.	113,1	112,3.

Die Zersetzung der Säure durch Ammoniak erfolgt also nur in unbedeutendem Grade nach Formel 1 und in größerem Umfange nach 2, wobei jedoch allmählich auch die Trithiocarbondiglykolsäure durch Ammoniak zersetzt werden kann.[1])

1. $HOCOCH_2O.CS.SCH_2COOH + 3H_3N$
$= H_4NOCOCH_2O.CS.NH_2 + H_4NOCOCH_2SH.$

2. $$\begin{matrix} HOCOCH_2O \\ HOCOCH_2S \end{matrix}\!\!>\!CS + 8H_3N + 3H_2O =$$
$$\begin{matrix} HOCOCH_2S \\ HOCOCH_2O \end{matrix}\!\!>\!CS$$
$$H_4NOCOCH_2OH$$
$$= \begin{matrix} H_4NOCOCH_2S \\ H_4NOCOCH_2S \end{matrix}\!\!>\!CS + (H_4N)_2CO_3 + (H_4N)_2S$$
$$H_4NOCOCH_2OH.$$

Thiocarbaminglykolsäureanhydrid, α-Keto-μ-thioketooxazolidin.

Durch Erwärmen einer Lösung von Thiocarbaminglykolsäure in Essigsäureanhydrid und freiwilliges Verdunsten der Lösung hat Holmberg[2]) ein Krystallpulver erhalten, das nach

[1]) B. Holmberg, Om tiokarbonglykolsyror, Diss. Lund 1906, S. 59.
[2]) Dies. Journ. [2] 79, 259 (1909) und [2] 84, 654 (1911).

Auswaschen mit Äther bei 148° schmilzt. In Übereinstimmung mit Äquivalentgewicht- und Stickstoffgehaltbestimmungen wurde diese Substanz von ihm als Thiocarbaminglykolsäureanhydrid angegeben. Wie weiter unten bewiesen wird, besteht sie jedoch aus Carbaminglykolsäure und man erhält das Anhydrid erst aus der Mutterlauge. Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes der Thiocarbaminglykolsäure fand ich, daß dieser je nach der Erhitzung wechselte. Um eine Erklärung hierfür zu finden, schmolz ich eine größere Menge Thiocarbaminglykolsäure und kam dabei zu dem Resultate, daß das Anhydrid der Säure auf diesem Wege am einfachsten und in bester Ausbeute dargestellt werden kann. Erhitzt man reine Thiocarbaminglykolsäure 30 Minuten bei 115°, so erhält man eine gelbbraune, in der Wärme stark rauchende Flüssigkeit. Die Flüssigkeit, welche einen der Thioglykolsäure ähnlichen Geruch besitzt, ohne daß jedoch diese Säure in derselben nachgewiesen werden kann, erstarrt ziemlich rasch zu einer strahlenförmig krystallinischen Masse. Diese wird zweimal mit Benzol ausgekocht; da aber die Substanz auch in warmem Benzol ziemlich schwer löslich ist, wird nicht filtriert, sondern von einer geringen Menge ungelösten Öles abgegossen. So erhält man weiße Krystallnadeln. Diese sind in Äthylacetat äußerst leicht löslich und können zur weiteren Reinigung hierin gelöst werden, worauf die Lösung nach Filtrieren mit Tetrachlormethan gefällt wird. Hierdurch bekommt das Anhydrid ein charakteristisches Aussehen, wie weiche, wollige Haare. Ausbeute 90% der Theorie. Das Anhydrid ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, schwer löslich in Chloroform und ziemlich löslich in Wasser. Das Anhydrid schmilzt ganz genau bei 111—112°.

0,2109 g gaben 0,2384 g CO_2 und 0,0458 g H_2O.
0,1411 g gaben (Kjeldahl) H_3N, entspr. 12,04 ccm 0,1010 n-HCl.
0,1063 g gaben 0,2129 g $BaSO_4$.

Für $\underbrace{NH.CS.O.CH_2.CO}$ = 117,11:

	Berechnet:	Gefunden:
C	30,74	30,84 %
H	2,58	2,43 „
N	11,96	12,07 „
S	27,39	27,51 „ .

Nach seiner Entstehung durch Wasserabspaltung aus Thiocarbaminglykolsäure kann das Anhydrid als ein unsubstituiertes α-Keto-μ-thioketooxazolidin aufgefaßt werden. Der Imidwasserstoff des Anhydrids hat zur Folge, daß die Verbindung sauren Charakter besitzt und sich acidimetrisch titrieren läßt.

Beim Titrieren in Wasserlösung mit 0,1129 n-Baryt und Phenolphtalein verbrauchten 0,1998 g 15,14 ccm und 0,1556 g 11,80 ccm. Äquiv.-Gew. berechnet 117,1; gefunden 116,9 und 116,8.

Löst man das Anhydrid in Wasser, so findet keine Hydratbildung statt. Wird die braungelbe Schmelze der Thiocarbaminglykolsäure aus Wasser umkrystallisiert, so erhält man nämlich Nadeln, welche ebenfalls durch geringe Verunreinigung braungelb sind, aber den Schmp. 111—112° des Thiocarbaminglykolsäureanhydrids besitzen.

0,2292 g verbrauchten 17,41 ccm 0,1129 n-Baryt gegen berechnete 17,34 ccm.

Da das durch direktes Erhitzen der entsprechenden Säure erhaltene Thiocarbaminglykolsäureanhydrid demnach Eigenschaften aufwies, welche bedeutend von den für diese Verbindung von Holmberg[1]) angegebenen abwichen, sah ich mich veranlaßt, den obengenannten Versuch, durch welchen Holmberg das Anhydrid darzustellen versuchte, nochmals auszuführen. 10 g Thiocarbaminglykolsäure und 60 g Essigsäureanhydrid wurden eine Stunde lang auf kochendem Wasserbad erhitzt. Hierbei löste sich die Säure und die Lösung bekam allmählich eine rotbraune Farbe. Sie durfte nun bei Zimmertemperatur freiwillig verdunsten, wobei sich nach ein paar Tagen ein grobkrystallinisches Pulver absetzte. Dieses wurde stark abgesaugt und die Mutterlauge zur weiteren Bearbeitung aufbewahrt. Durch Waschen mit Äther nahmen die Krystalle eine gelbweiße Farbe an und wogen nun 1,3 g. Diese so präparierte Substanz bezeichnet Holmberg als nahezu vollkommen reines Thiocarbaminglykolsäureanhydrid, welches unter Zersetzung bei 143° schmolz. Ich fand den Schmelzpunkt um ein paar Grade höher, was sich aber daraus erklären läßt,

[1]) A. a. O.

daß die Erhitzung in dem einen Falle etwas rascher geschah als in dem anderen, da der Schmelzpunkt der Substanz mit der Geschwindigkeit des Erhitzens tatsächlich variiert. In dieser Form war jedoch die Substanz unrein. Durch Umkrystallisieren aus Essigester oder besser noch aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle wird sie rein weiß und der Schmelzpunkt bedeutend erhöht. Im ersteren Falle bekommt man sie als dicke Tafeln, in letzterem als flache Prismen. Die reine Substanz schmilzt bei gewöhnlicher Erhitzung unter Zersetzung bei ungefähr 158°, bei langsamem Erhitzen etwas niedriger und bei schnellem etwas höher. Dies ist ein Kennzeichen für die Carbaminglykolsäure (siehe diese Säure unten) und die Mischprobe mit einer solchen durch Oxydation dargestellten Säure gab keinen niedrigeren Schmelzpunkt. Gegen verschiedene Lösungsmittel verhält sich die Substanz wie Carbaminglykolsäure. Titriert man Thiocarbaminglykolsäureanhydrid mit Baryt und Phenolphtalein bis zum Umschlag, so behält es die rote Farbe bei, hier verschwindet sie aber, was auf einen Verbrauch der überschüssigen Lauge bei der allmählich eintretenden Zersetzung der Carbaminglykolsäure zurückzuführen ist. Schwefel konnte in der Substanz weder qualitativ noch bei der Verbrennung nach der Methode von Klason nachgewiesen werden, die Analysen stimmen vielmehr für Carbaminglykolsäure.

0,1947 g gaben 0,2234 g CO_2 und 0,0730 g H_2O.
0,1158 g gaben (Kjeldahl) H_3N, entspr. 9,71 ccm 0,1010 n-HCl.

Für $HOCOCH_2O.CO.NH_2$ = 119,05:

	Berechnet:	Gefunden:
C	30,24	30,46 %
H	4,23	4,39 „
N	11,77	11,86 „ .

Beim Titrieren verbrauchten 0,1202 g 9,00 ccm und 0,2026 g 15,10 ccm 0,1129 n-Baryt. Äquiv.-Gew. berechnet 119,05; gefunden 118,3 u. 118,8.

Zum ferneren Beweis der Bildung von Carbaminglykolsäure wurde die Säure auch in Ester durch Sättigung ihrer eiskalten Lösung in absolutem Alkohol mit trockenem Chlorwasserstoff überführt. Die in geringer Wärme verdampfte Lösung gab einen Rückstand, der teilweise (siehe Carbaminglykolsäureäthylester unten) in warmem Benzol löslich war

und sich aus der Benzollösung als Prismen absetzte. Durch Schmp. 64—65° und Äquivalentgewichtbestimmung in Wärme (in warmer Lösung wird der Ester durch Lauge sehr schnell verseift) werden diese als Carbaminglykolsäureäthylester identifiziert.

0,1726 g verbrauchten 10,40 ccm 0,1135 n-Baryt. Äquiv.-Gew. berechnet 146,5; gefunden 146,2.

Schwer erklärlich scheint, daß die Carbaminglykolsäure demnach durch Erwärmen der Thiocarbaminglykolsäure mit Essigsäureanhydrid entsteht, es bildet sich jedoch hierbei auch und in überwiegender Menge Thiocarbaminglykolsäureanhydrid. Läßt man die rotbraune, dickflüssige Mutterlauge, woraus sich die Carbaminglykolsäure abgesetzt hat, aufs neue freiwillig verdunsten, so entsteht eine neue Menge Krystalle, jedoch von anderem Aussehen als die früher erhaltenen. Nach ein paar Tagen hat sich die ganze Flüssigkeit in eine Krystallmasse von demselben strahlenförmig krystallinischen Aussehen verwandelt wie die erstarrte Schmelze der Thiocarbaminglykolsäure. Streicht man die Krystallmasse auf Ton auf, so erhält man beinahe 2 g einer gelbweißen Substanz. Diese wurde aus Benzol umkrystallisiert und hierauf aus Essigesterlösung mit Chlorkohlenstoff gefällt, wobei man sie als weiße Haare erhielt, welche als Thiocarbaminglykolsäureanhydrid vom Schmp. 111—112° erkannt wurden. Der Schmelzpunkt wurde auch bei Mischung mit einem in oben angegebener Weise dargestellten Präparat dieses Anhydrids nicht erniedrigt. Die Substanz besaß dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das Thiocarbaminglykolsäureanhydrid und ging bei Oxydation mit Brom in Carbaminglykolsäureanhydrid über.

0,2067 g gaben 0,2340 g CO_2 und 0,0462 g H_2O.
0,1211 g gaben (Kjeldahl) H_3N, entspr. 10,33 ccm 0,1010 n-HCl.
0,1189 g gaben 0,2359 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	30,74	30,88 %
H	2,58	2,50 „
N	11,96	12,07 „
S	27,39	27,26 „ .

0,1816 g verbrauchten beim Titrieren 13,86 ccm 0,1129 n-Baryt. Äquiv.-Gew. berechnet 117,1; gefunden 116,1.

Äthylthiocarbaminglykolsäureanhydrid, N-Äthyl-α-keto-μ-thioketooxazolidin.

In diesem Falle habe ich das Anhydrid aus folgendem Grunde anstatt der Säure dargestellt. Freie Äthylthiocarbaminglykolsäure ist schwer rein zu erhalten, da sie sehr leicht anhydrisiert wird. Andererseits gibt das Anhydrid mit Alkali ein Salz der Säure, welches für mich bei der Darstellung der entsprechenden schwefelfreien Säure unreichend war. Am reinsten und in bester Ausbeute fand ich, daß sich das Anhydrid aus Acetamidcarbothiolonglykolsäure erhalten ließ, während Holmberg es aus Äthylcarbothiolonglykolsäure darstellte, und es auch aus Carbothiolondiglykolsäure erhalten werden kann.

Darstellung aus Carbothiolondiglykolsäure. 42 g (= $^2/_{10}$ Mol) Carbothiolondiglykolsäure und 32 g (= $^4/_{10}$ Mol) Äthylaminhydrochlorid wurden mit einer kalten Lösung von 50 g (= $^8/_{10}$ Mol) Kaliumhydroxyd (gewöhnliche Handelsware) in 150 g Wasser übergossen. Hierbei löste sich Säure und Äthylaminsalz unter schwacher Wärmeentwicklung zu einer hellgelben Flüssigkeit. Nach 24 Stunden wurde mit so viel Schwefelsäure angesäuert, daß die Bildung von neutralem Kaliumsulfat vermieden wurde, wobei sich ein schwachgelbes Öl absetzte. Die Mischung wurde nun eine Stunde lang auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Das Öl, welches nach Erkalten in einem Scheidetrichter abgetrennt wurde, konnte nun durch Kühlen in Eiswasser und Impfen mit Krystallen von Äthylthiocarbaminglykolsäureanhydrid in ein graugelbes Krystallaggregat überführt werden. Das so erhaltene Anhydrid glich sowohl nach Aussehen, als auch Geruch, dem aus Äthylcarbothiolonglykolsäure dargestellten. Die Ausbeute an unreinem Anhydrid betrug 75 % der berechneten Menge. Die offensichtlich unreine Beschaffenheit des gebildeten Anhydrids wird daraus erklärt, daß, wie Holmberg[1]) gefunden hat, unter gleichen Bedingungen wie hier oben auch Äthyldithiocarbaminglykolsäure entsteht. Holmberg konnte das beim Versuche gebildete Öl durch Impfen mit Äthylthiocarb-

[1]) Dies. Journ. [2] 84, 642 (1911).

aminglykolsäureanhydrid nicht in Krystalle überführen, was daraus dürfte erklärt werden können, daß er das Impfen ohne vorhergehende Erwärmung vorgenommen hatte, als das Öl noch Äthylthiocarbaminglykolsäure enthielt. Daß wirklich Äthylthiocarbaminglykolsäureanhydrid gebildet wurde, geht daraus hervor, daß das zweimal aus Wasser umkrystallisierte Reaktionsprodukt den Schmelzpunkt dieses Anhydrids 40—40,5° besaß. Die Äquivalentgewichtbestimmung ergab hierin ebenfalls ein bestätigendes Resultat.

0,1620 g Anhydrid wurden in Alkohol gelöst und mit 0,1169 n-Baryt und Phenolphtalein titriert. Nach Zusatz von 9,44 ccm Lauge — berechnet 9,55 ccm — trat bleibende Rotfärbung ein.

Nachdem das rohe Anhydrid durch Zusatz von Alkali in berechneter Menge in Salz überführt worden, konnte es mittels Brom zu einer gelbweißen, krystallinischen aus unreiner Äthylcarbaminglykolsäure bestehenden Substanz oxydiert werden. Nach Umkrystallisieren von 13,5 g dieser Substanz aus Essigester und Chlorkohlenstoff wurden 6 g Krystallschuppen erhalten, welche alle die die Äthylcarbaminglykolsäure kennzeichnenden Eigenschaften aufwiesen. Schmelzpunkt 87—88°.

Beim Titrieren verbrauchten 0,1944 g 11,32 ccm 0,1169 n-Baryt. Äquiv.-Gew. berechnet 147,1; gefunden 147,2.

Schließlich verdient noch hervorgehoben zu werden, daß die Diäthylthiocarbaminglykolsäure (siehe unten diese Säure) auch aus Carbothiolondiglykolsäure analog dem hier angewendeten Verfahren hat dargestellt werden können.

Beim Spalten von Carbothiolondiglykolsäure mit Äthylamin soll neben Äthylthiocarbaminglykolsäure auch Thioglykolsäure gebildet werden. Zur Beweisführung wurde die Flüssigkeit, woraus sich Äthylthiocarbaminglykolsäureanhydrid abgesetzt hatte, ausgeäthert. Beim Abdestillieren des Äthers wurde ein schwach gelb gefärbtes Öl erhalten, das die erwartete Thioglykolsäure war. Ein Tropfen derselben in Wasser gelöst gab mit einem Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung vorübergehende Blaufärbung und dann nach Übersättigung mit Ammoniak eine stark rotviolette Farbe. Im Vakuum überdestillierte die Flüssigkeit bei 107—108° unter 16 mm Druck.

Darstellung aus Acetamidcarbothiolonglykolsäure. 42 g (= $^2/_{10}$ Mol) Acetamidcarbothiolonglykolsäure und 32 g (= $^4/_{10}$ Mol) Äthylaminhydrochlorid wurden mit einer kalten Lösung von 40 g (= $^6/_{10}$ Mol) Kaliumhydroxyd (gewöhnliche Handelsware) in 150 g Wasser übergossen. Säure und Chlorid lösten sich hierbei unter schwacher Wärmeentwicklung zu einer dunkelgelben Flüssigkeit. Nach 24 Stunden wurde eine kalte Mischung von 40 g konz. Schwefelsäure und 20 g Wasser zugesetzt. Hierbei schied sich ein gelbes Öl aus, welches mit der Wasserlösung eine Stunde lang auf kochendem Wasserbad erhitzt wurde. Das nach dem Abkühlen ausgeschiedene Öl kann leicht dazu gebracht werden, in ein chromatgelbes Krystallaggregat überzugehen. Das so erhaltene Anhydrid war reiner und dadurch angenehmer zu handhaben als ein solches, sei es aus Äthylcarbothiolonglykolsäure oder aus Carbothiolondiglykolsäure, dargestelltes. Es hatte nur schwachen Geruch. Die Ausbeute betrug im besten Falle 80 % der berechneten Menge. Das in Alkalisalz der Äthylthiocarbaminglykolsäure überführte Rohprodukt gab beim Oxydieren mit Brom Äthylcarbaminglykolsäure von hohem Reinheitsgrade. Nach Umkrystallisieren aus Wasser stimmte Schmp. 40—40,5° und Äquivalentgewicht mit dem für Äthylthiocarbaminglykolsäureanhydrid überein.

0,1912 g Anhydrid verbrauchten beim Titrieren mit 0,1169 n-Baryt und Phenolphtalein 11,30 ccm Lauge. Äquiv.-Gew. berechnet 145,15; gefunden 144,7.

Aus der Lösung, woraus das Äthylthiocarbaminglykolsäureanhydrid ausschied, konnte ein dunkelgelbes, dünnflüssiges Öl ausgeäthert werden. Dieses gab mit Eisenchlorid und Ammoniak starke Reaktion für Thioglykolsäure und bestand, wie sich bei Vakuumdestillation zeigte, hauptsächlich daraus. Bei 16 mm destillierte die Hauptmenge bei 107—108° über. Bei der mit Acetamidcarbothiolonglykolsäure hier durchgeführten Zersetzung wurde also das in erster Linie gebildete Thioglykolamid durch überschüssiges Alkali verseift.

Diäthylthiocarbaminglykolsäure.

Diese Verbindung kann unter Verwendung der oben angegebenen Vorschriften aus den drei Säuren Äthylcarbothiolon-

glykolsäure, Carbothiolondiglykolsäure und Acetamidcarbothiolonglykolsäure dargestellt werden, wobei auf $^1/_{10}$ Mol dieser Säuren $^2/_{10}$ Mol (= 22 g) Diäthylaminhydrochlorid genommen werden. Die Ausbeute betrug in den verschiedenen Fällen 81, 72 und 80% der theoretischen. Die Diäthylthiocarbaminglykolsäure, welche in Form von Öl aus der Äthylcarbothiolonglykolsäure erhalten wurde, war unreiner, krystallisierte schlechter, als die in den beiden anderen Fällen erhaltene. Dieser Umstand in Zusammenhang damit, daß die Carbothiolondiglykolsäure die am leichtesten zugängliche der drei Thiocarbonglykolsäuren sein dürfte, läßt diese Säure als Ausgangsmaterial am geeignetsten erscheinen.

Bei der Verwendung von Carbothiolondiglykolsäure als Ausgangsmaterial konnte mit Eisenchlorid und Ammoniak neben Diäthylthiocarbaminglykolsäure Thioglykolsäure als Reaktionsprodukt nachgewiesen werden. Erstere wurde in diesem Falle als eine hellgelbe Krystallmasse aus prismatischen Krystallen erhalten, welche bei der Oxydation Diäthylcarbaminglykolsäure ergab. Nach Umkrystallisieren aus Wasser wurde die Identität fernerhin durch Schmp. 90,5—91° und Äquivalentgewicht bekräftigt.

0,1772 g verbrauchten 7,90 ccm 0,1169 n-Baryt. Äquiv.-Gew. berechnet 191,2; gefunden 191,9.

Aus Acetamidcarbothiolonglykolsäure entstand gelbe Diäthylthiocarbaminglykolsäure, welche durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Wasser als farblose, flache Prismen erhalten werden konnte, auch diese schmolzen bei 90,5—91°.

0,1648 g verbrauchten zum Neutralisieren 6,20 ccm 0,1385 n-Baryt. Äquiv.-Gew. berechnet 191,2; gefunden 191,9.

Auch jetzt konnte aus der Mutterlauge nach der Säure mit Äther eine reichliche Menge Thioglykolsäure extrahiert werden, welche durch Verseifung des primär gebildeten Thioglykolamids durch überschüssiges Kaliumhydroxyd entstanden war.

III. Über Carbaminglykolsäuren.

Wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, berührt diese Arbeit die einfachsten dieser Säuren neben den zwei an Stickstoff äthylsubstituierten. Bei der Darstellung der Säuren

aus den entsprechenden Thiocarbaminglykolsäuren konnten immer sowohl Brom, als auch Kaliumpermanganat als Oxydationsmittel benutzt werden. Doch hat hier nur Brom präparative Bedeutung, da durch Kaliumpermanganat die Säuren immer in schlechter Ausbeute und bisweilen in einer weniger reinen Form erhalten werden, was darauf zurückzuführen sein dürfte, daß die Säuren durch die großen bei der Permanganatoxydation benutzten Wassermengen teilweise zersetzt werden. Diese Vermutung findet eine Stütze darin, daß die Säuren beim Erwärmen auch in Wasserlösung allein allmählich zu Glykolsäure, Kohlensäure und Ammoniak oder Amin hydrolysiert werden. Bei Bromoxydation dagegen ist die Ausbeute gut und variiert von 70—90 % der theoretischen. Die Säuren sind gut krystallisierende Verbindungen und in Wasser leicht oder ziemlich leicht löslich; von ihren Salzen haben besonders die Silbersalze ein charakteristisches Aussehen. Zwei der Säuren können Anhydride bilden, von welchen Carbaminglykolsäureanhydrid fest und sauer ist, während Äthylcarbaminglykolsäureanhydrid flüssig und an und für sich indifferent ist. Diese Anhydride erhält man durch Bromoxydation der entsprechenden Thioanhydride in ungefähr derselben Ausbeute wie die oben für die Säuren angegebene.

Carbaminglykolsäure.

Darstellung durch Bromoxydation. 13,5 g (= $^1/_{10}$ Mol) rohe, pulverisierte Thiocarbaminglykolsäure werden mit einer Lösung von 6 g (= $^1/_{10}$ Mol) Kaliumhydroxyd in 100 g Wasser versetzt. Wenn sich die Säure gelöst hat, wird die Lösung mit kaltem Wasser gekühlt, worauf man Brom tropfenweise in so großer Menge zufließen läßt, daß die Flüssigkeit vom Überschuß an Brom dauernd gefärbt wird. Hierzu genügt es, 22 ccm oder gut die Menge zu verwenden, welche nach der Formel

$$HOCOCH_2O.CS.NH_2 + 4Br_2 + 5H_2O = HOCOCH_2O.CO.NH_2 + H_2SO_4 + 8HBr$$

berechnet wird. Das Brom wird innerhalb zwei Stunden zugesetzt. Durch ausgeschiedenen Schwefel wird die Flüssigkeit hierbei zuerst milchig und ist später mit Klumpen vermengt,

die sich jedoch allmählich lösen. Nach beendeter Operation ist in der Flüssigkeit eine ziemlich reichliche Menge farbloser Krystalle, bestehend aus Carbaminglykolsäure, neben einem geringeren Bodensatz roten Öles vorhanden. Die Flüssigkeit wird mit gesättigter Natriumbisulfitlösung entfärbt, worauf in derselben 100 g Krystallsoda zwecks Abstumpfung ihrer starken Acidität, die schädlich einwirken kann, gelöst werden. Die Flüssigkeit wird nun in Eiswasser gekühlt, um so viel Carbaminglykolsäure wie nur möglich auszukrystallisieren; danach wird die Säure und das noch vorhandene rote Öl auf einem gewöhnlichen Filter gesammelt. Zum Ausäthern des Filtrates verwendet man am besten einen automatisch arbeitenden Extraktionsapparat, z. B. Hagemanns, womit die Extraktion in 3 Stunden ausgeführt werden kann. Dadurch erhält man 1,3 g nahezu reine Carbaminglykolsäure, welche auch in kochendem Äther so schwer löslich ist, daß sie sich hieraus während der Extraktion zum größten Teil als ein grobkrystallinisches Pulver absetzt. Die ausgeschiedene Hauptmenge Säure, welche direkt aus der Wasserlösung auskrystallisiert ist, kann aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle zwecks Entfernung des anhaftenden Öles umkrystallisiert werden. Dadurch erhält man 7 g reine Carbaminglykolsäure als flache Prismen. Die Mutterlauge nach diesen Prismen hingegen ergab bei freiwilliger Verdampfung wohl ausgebildete, sechsseitige Tafeln vom selben Schmelzpunkt wie die Prismen. Die gesamte Ausbeute an gereinigter Säure beträgt bis 70% der theoretischen. Das bei der Oxydation gebildete rote Öl nimmt an der Luft gelbe Farbe an und ist in Schwefelkohlenstoff beinahe vollständig löslich. Die Lösung gibt bei freiwilligem Verdunsten in großer Menge Krystalle von Schwefel, woraus sonach das Öl hauptsächlich besteht.

Die Carbaminglykolsäure ist ziemlich löslich in Alkohol und Essigester, schwer löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Chlorkohlenstoff. Die Säure hat keinen bestimmten Schmelzpunkt, er variiert vielmehr mit der Schnelligkeit der Erhitzung. Bei normaler Erhitzung schmilzt Carbaminglykolsäure unter Zersetzung bei ungefähr 158°, bei rascher Erhitzung um 3° höher und bei langsamer um 3° niedriger. Durch längeres Erhitzen bei 115° kann die Säure schon bei

dieser Temperatur zum Schmelzen gebracht werden, dagegen schmilzt sie nicht, wenn sie bei 105° längere Zeit erhitzt wird. Beim Schmelzen der Thiocarbaminglykolsäure findet Anhydridbildung statt, hier aber tritt deutlich eine tiefgehendere Zersetzung auf. Die Carbaminglykolsäure wurde 20 Minuten bei 120° erhitzt, wobei die Säure unter starker Gasentwicklung in eine etwas gelbgefärbte Flüssigkeit überging, welche durch Impfen mit Carbaminglykolsäureanhydrid nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Das Gewicht des Rückstandes war auch bedeutend geringer als das für die Anhydridbildung berechnete. — Für die Analyse kann nach Zusatz eines Überschusses an Lauge zur Äthyl- oder Diäthylcarbaminglykolsäure das Amin vollständig abdestilliert und dadurch quantitativ bestimmt werden. Zur Ausführung einer solchen Bestimmung hier wurde abgewogene Carbaminglykolsäure im Kjeldahlkolben mit starker Alkalilauge übergossen, worauf freigemachtes Ammoniak abdestilliert und in Säure von bekannter Normalität aufgenommen wurde. Es wurden mehrere Versuche angestellt, aber auch bei Verwendung von 30-prozent. Kalilauge wurde merkwürdigerweise ein etwas zu niedriger NH_3-Wert erhalten. Infolge Zersetzung der Säure durch Alkali wird indes bei ihrer Titrierung mit Lauge und Phenolphtalein die rote Farbe nicht beständig. Die Zersetzung geschieht doch so langsam, daß sich die Säure scharf titrieren läßt, was nachstehende Äquivalentgewichtsbestimmungen zeigen.

0,1538 g gaben 0,1698 g CO_2 und 0,0585 g H_2O.
0,1672 g gaben (Kjeldahl) H_3N, entspr. 13,98 ccm 0,1011 n-HCl.

Für $HOCOCH_2O.CO.NH_2$ = 119,05:

	Berechnet:	Gefunden:
C	30,24	30,12 %
H	4,23	4,26 „
N	11,77	11,84 „ .

Beim Titrieren mit 0,1129 n-Baryt verbrauchten 0,2029 g 15,12 ccm und 0,1982 g 14,74 ccm. Äquiv.-Gew. berechnet 119,05; gefunden 118,9; 119,1.

10 g bei gewöhnlicher Temperatur gesättigter Wasserlösung der Säure verbrauchten zur Neutralisierung 32,60 ccm 0,1135 n-Baryt, entsprechend einer Löslichkeit von 1 : 23.

Thiocarbaminglykolsäure wird am einfachsten in Form von Ammoniumsalz dargestellt und dieses kann direkt zu Carb-

aminglykolsäure oxydiert werden. 15 g Ammoniumsalz wurden in 100 ccm Wasser gelöst und mit 19,3 ccm Brom versetzt. Das Resultat war dasselbe wie bei der vorhergehenden Oxydation, wenn man die Vorschriften dieser befolgte. Die Ausbeute war etwas besser als im vorigen Falle, 75% der berechneten, was auf einem größeren Reinheitsgrad des Ausgangsmaterials beruhen dürfte. Die erhaltene Carbaminglykolsäure hatte denselben, bereits früher beobachteten, variierenden Schmelzpunkt. Beim Erhitzen wie gewöhnlich, schmolz sie unter Zersetzung bei ungefähr 158°.

0,1691 g gaben (Kjeldahl) H_2N, entspr. 14,05 ccm 0,1011 n-HCl.

	Berechnet:	Gefunden:
N	11,77	11,77%.

0,1944 g verbrauchten 14,55 ccm 0,1129 n-Baryt. Äquiv.-Gew. berechnet 119,05; gefunden 118,03.

Oxydation der Thiocarbaminglykolsäure mit Kaliumpermanganat. 5 g Thiocarbaminglykolsäure wurden in 50 ccm Wasser gelöst und die Lösung mit 1-normaler Kalilauge neutralisiert. Unter Kühlen, Umrühren und Durchleiten von Kohlensäure wurde nun eine Lösung von 16 g Kaliumpermanganat in 270 g Wasser zugesetzt. Am folgenden Tage wurde das Mangansuperoxyd abgesaugt, worauf die Lösung, welche durch Überschuß an Kaliumpermanganat etwas rot gefärbt war, mit Schwefligsäure entfärbt und mit 5 g konzentrierter, etwas wasserverdünnter Schwefelsäure angesäuert wurde. Durch Extraktion der Lösung in Hagemanns Apparat wurde ein weniger reines, grobkrystallinisches Pulver erhalten, das nur 0,5 g wog. Nach Umkrystallisation aus Wasser wurde die Substanz durch ihren variierenden Schmelzpunkt, der bei gewöhnlicher Erhitzung bei ungefähr 158° lag, als Carbaminglykolsäure wiedererkannt. Ein Gemisch der Substanz mit Carbaminglykolsäure, erhalten durch Bromoxydation, hatte denselben Schmelzpunkt.

Beim Titrieren verbrauchten 0,1780 g 13,30 ccm 0,1129 n-Baryt. Äquiv.-Gew. berechnet 119,05; gefunden 118,5.

Das Kaliumsalz der Carbaminglykolsäure wurde durch Neutralisation der Wasserlösung der Säure mit Kalilauge dargestellt. Die Lösung durfte freiwillig verdunsten,

wobei sich das Kaliumsalz als ein feinkrystallinisches Pulver ausschied. Das Salz, das kein Krystallwasser enthält, ist in Wasser leicht löslich und luftbeständig.

0,2122 g gaben 0,1178 g K_2SO_4.

Für $KOCOCH_2O.CO.NH_2$ = 157,14:

	Berechnet:	Gefunden:
K	24,88	24,91 %.

Die Wasserlösung des Kaliumsalzes 1 + 10 gab weder mit Calciumchlorid, Zinksulfat, Kupfersulfat, noch mit Eisenchlorid einen Niederschlag. Mit letztgenanntem Reagens nahm die Lösung rotbraune Farbe an.

Das Bariumsalz wurde durch Zusatz von Bariumcarbonat zur Wasserlösung der Säure, bis keine weitere Kohlensäureentwicklung erfolgte, gewonnen. Das Filtrat ergab bei freiwilligem Verdampfen farblose, wohl ausgebildete prismatische Krystalle, die in Wasser ziemlich löslich waren. Das Salz wurde lufttrocken analysiert.

0,1797 g gaben 0,1073 g $BaSO_4$.
0,3108 g gaben 0,1851 g $BaSO_4$.
0,2273 g gaben bei der Verbrennung 0,0532 g H_2O.

Für $Ba(OCOCH_2O.CO.NH_2)_2, H_2O$ = 391,47:

	Berechnet:	Gefunden:	
Ba	35,09	34,97	35,05 %
H	2,58	—	2,62 „ .

Beim Zusatz von Alkohol zur Wasserlösung wurde das Salz ohne Krystallwasser als ein schweres Krystallpulver ausgefällt.

0,2106 g gaben 0,1301 g $BaSO_4$.
0,2314 g gaben bei der Verbrennung 0,1642 g CO_2 u. 0,0461 g H_2O.

Für $Ba(OCOCH_2O.CO.NH_2)_2$ = 373,45:

	Berechnet:	Gefunden:
Ba	36,78	36,61 %
C	19,29	19,36 „
H	2,16	2,23 „ .

Das Silbersalz wurde durch Zusatz von 10,88 ccm 1,14 normalem Silbernitrat zu einer Lösung von 1,5 g Kaliumsalz in 15 g Wasser bereitet. Hierbei entstand unmittelbar ein weißer Niederschlag, der, wie sich unter dem Mikroskop zeigte,

aus stabförmigen Krystallen, oft sternförmig angeordnet, besteht. Im Tageslichte färbte sich das Salz ziemlich rasch dunkel.

0,3672 g gaben 0,1756 g Ag.

Für $AgOCOCH_2O.CO.NH_2$ = 225,95:

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	47,75	47,82 %.

Der Äthylester ist, wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, früher von Thiele und Dent dargestellt worden, welche denselben durch Einwirkung von Ammoniak auf Chlorcarbonglykolsäureäthylester erhalten haben. Aus freier Carbaminglykolsäure kann er beispielsweise folgendermaßen gewonnen werden. Zu 5 g pulverisierter Carbaminglykolsäure und 50 ccm absoluten Alkohols in einer dickwandigen Flasche wurde vorerst bei Zimmertemperatur trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Nachdem sich die Säure in der bei der Absorption des Gases erwärmten Flüssigkeit gelöst hatte, wurde erst mit kaltem Wasser und dann mit Eis gekühlt, so daß die größtmögliche Menge Chlorwasserstoff in Lösung ging. Die Flasche wurde verschlossen und bis zum folgenden Tage in Ruhe gelassen. Da es sich als unmöglich erwies, den gebildeten Ester mit Wasser auszufällen, wurde die Flüssigkeit in einer offenen Schale bei geringer Wärme verdampft, wobei als Rückstand nicht ganz 6 g einer krystallinischen Substanz erhalten wurden. Diese wurde mit Benzol, worin sie sich teilweise löste, ausgekocht. Aus der Lösung wurden 2 g kleiner Prismen gewonnen, welche sich bei der Analyse als Carbaminglykolsäureäthylester erwiesen. Mit Alkalilauge wurde der Ester insbesondere in der Wärme leicht verseift. Die Verseifung geht so schnell, daß durch Titrieren der Wasserlösung des Esters mit Lauge, falls während der Operation die Lösung auf dem Wasserbade erwärmt wird, das Äquivalentgewicht festgestellt werden kann. Thiele und Dent geben für die Verbindung den Schmp. 61° an, während ich 64—65° gefunden habe.

0,1451 g gaben 0,2158 g CO_2 und 0,0795 g H_2O.

0,1436 g gaben (Kjeldahl) H_3N, entspr. 9,75 ccm 0,1011 n-HCl.

Für $C_2H_5OCOCH_2O.CO.NH_2$ = 147,08:

	Berechnet:	Gefunden:
C	40,79	40,57 %
H	6,17	6,13 „
N	9,53	9,62 „ .

Beim Titrieren in Wärme mit 0,1135 n-Baryt und Phenolphtalein verbrauchten 0,1590 g 9,60 ccm. Äquiv.-Gewicht berechnet 146,5; gefunden 145,9.

Der bei der Behandlung mit Benzol ungelöste Teil des Verdampfungsrückstandes konnte nach Umkrystallisieren aus Wasser als nicht esterifizierte Carbaminglykolsäure vom Schmelzpunkt ungefähr 158° bei normaler Erhitzung identifiziert werden.

0,1354 g verbrauchten beim Titrieren 9,85 ccm 0,1135 n-Baryt. Äquiv.-Gew. berechnet 119,05; gefunden 120,5.

Da die Carbaminglykolsäure sich nicht vollständig esterifizieren läßt und der Ester durch Alkalilauge leicht verseift wird, war Grund zu untersuchen vorhanden, ob der Ester auch von Wasser mit nennenswerter Schnelligkeit verseift werde, was jedoch, wie sich herausstellte, nicht der Fall war. Die Lösung des Esters in kochheißem Wasser wurde auf dem Wasserbade verdampft, wobei ein strahlenförmig krystallinischer Rückstand vom Schmelzpunkt ca. 60° erhalten wurde. Nach einer Umkrystallisation aus Benzol war der Schmelzpunkt wie früher 64—65°.

0,1495 g verbrauchten beim Titrieren in Wärme 9,00 ccm 0,1135 n-Baryt. Äquiv.-Gew. berechnet 146,5; gefunden 146,4.

Zersetzungen der Säure.

Beim Erhitzen in Wasserlösung zersetzt sich Carbaminglykolsäure in Glykolsäure, Kohlendioxyd und Ammoniak. In kochendem Wasser wurden 50 g einer 1-prozent. Wasserlösung der Säure in einem verschlossenen Kolben erhitzt, der mit einem in Barytlösung mündenden Ableitungsrohr versehen war. Schon nach 15 Minuten war in der Barytlösung ein kräftiger Niederschlag zustande gekommen. Die Erhitzung wurde ca. 10 Stunden unter Rückfluß fortgesetzt, worauf die Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis auf ein Drittel ihres Volumens verdampft und mit Calciumchlorid und einigen Tropfen Essigsäure versetzt wurde. Mittels Alkohol konnte nun glykol-

saurer Kalk als mikroskopische Nadeln ausgefällt werden, die aus Wasser umkrystallisiert wurden.

0,1093 g lufttrockene Substanz gaben 0,0556 g $CaSO_4$.

Für $Ca(OCOCH_2OH)_2, 4H_2O$ = 262,2:

	Berechnet:	Gefunden:
Ca	15,29	14,98 %.

Auch in neutraler und in schwach saurer Lösung zersetzte sich die Säure beim Erwärmen unter ziemlich lebhafter Kohlensäureentwicklung; in ersterem Falle kann auch Ammoniak nachgewiesen werden. — Da sich die Säure in Wasserlösung allein relativ leicht zersetzt, konnte man a priori erwarten, daß ihre vollständige Zersetzung beim Erhitzen in alkalischer Lösung leicht durchführbar sein dürfte, um so mehr, als diese mit Äthyl- und Diäthylcarbaminglykolsäure eintritt. Dies geschieht jedoch nicht ganz glatt, wie vorgenannte Versuche zur Feststellung des NH_3-Gehaltes zeigen. Zersetzung findet zwar statt, aber es scheint mit Schwierigkeit verbunden zu sein, wenigstens quantitativ den darin enthaltenen Ammoniak frei zu machen.

Carbaminglykolsäureanhydrid, α,μ-Diketooxazolidin.

Diese Verbindung kann, wie bereits gezeigt wurde, nicht ähnlich dem Thiocarbaminglykolsäureanhydrid durch Erhitzen der entsprechenden Säure gewonnen werden. Es ist mir auch nicht gelungen, dieselbe nach Bromoxydation der Thiocarbaminglykolsäure unter verschiedenen Bedingungen zu erhalten, vielmehr mußte als Ausgangsmaterial das entsprechende, fertige Thioanhydrid verwendet werden. 8 g gelbbraunes Thiocarbaminglykolsäureanhydrid, wie es durch Schmelzen der Thiocarbaminglykolsäure gewonnen wird, werden in 150 g Wasser gelöst, worauf man 14,5 ccm Brom unter Kühlen und Turbinieren zutropfen läßt. Die klare, mit Natriumbisulfit entfärbte und mit 60 g Krystallsoda versetzte Flüssigkeit wird nach Filtrieren, am besten in Hagemanns Extraktionsapparat, ausgeäthert. Nach 5-stündiger Extraktion ist die anfangs gelbe Flüssigkeit farblos. Wird nun die Hauptmenge Äther abdestilliert, so gibt der Rückstand beim Kühlen rasch kleine, farblose Krystalle, welche nach Dekantieren der gefärbten

Mutterlauge zwischen Filtrierpapier gepreßt werden. Die Ausbeute betrug hier 58%, bei einem anderen Versuche aber, wo reines Thiocarbaminglykolsäureanhydrid als Ausgangsmaterial benutzt wurde, 72% der theoretischen. In Alkohol gelöst, bekommt man die Substanz bei freiwilliger Verdunstung als große, wohl ausgebildete Tafeln. Diese Substanz ist mit dem in der Einleitung erwähnten, von Traube und Ascher dargestellten Carbaminglykolsäureanhydrid identisch. Die Verbindung ist leicht löslich in Aceton, etwas schwerer in Chloroform; von Benzol und Chlorkohlenstoff wird sie nahezu gar nicht aufgenommen. Schmp. 89—90°.

0,2267 g gaben 0,2976 g CO_2 und 0,0583 g H_2O.
0,1551 g gaben (Kjeldahl) H_3N, entspr. 15,32 ccm 0,1010 n-HCl.

Für $NH.CO.O.CH_2.CO$ = 101,0:

	Berechnet:	Gefunden:
C	35,64	35,81%
H	2,99	2,88 „
N	13,87	13,98 „ .

Wie beim entsprechenden Thioanhydrid gibt der Imidwasserstoff des Carbaminglykolsäureanhydrids der Verbindung saure Eigenschaften. Das Anhydrid läßt sich unter Benutzung von Phenolphtalein als Indikator acidimetrisch scharf titrieren, aber es hat so schwach sauren Charakter, daß der Umschlag mit Methylrot undeutlich ist.

0,1550 g verbrauchten 13,40 ccm und 0,1270 g 11,25 ccm 0,1129 n-Baryt. Äquiv.-Gew. berechnet 101,0; gefunden 102,5 und 100,0.

Im Gegensatz zur Carbaminglykolsäure ist ihr Anhydrid praktisch genommen beim Erhitzen in Wasserlösung oder in saurer Lösung keiner Zersetzung unterworfen. Ein solcher Versuch, wie er für Carbaminglykolsäure besprochen wurde, mittels starker Kalilauge den Ammoniak quantitativ abzudestillieren, ergab auch für das Anhydrid etwas zu niedrigen NH_3-Wert.

Äthylcarbaminglykolsäure.

Darstellung durch Bromoxydation. Aus bereits oben besprochenen Gründen eignet sich das Anhydrid der

Äthylthiocarbaminglykolsäure besser als die Säure selbst als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Äthylcarbaminglykolsäure. 14,5 g (= $^1/_{10}$ Mol) pulverisiertes Äthylthiocarbaminglykolsäureanhydrid werden in einer aus 6 g (= $^1/_{10}$ Mol) Kaliumhydroxyd und 100 g Wasser bereiteten Kalilauge gelöst, worauf innerhalb 2 Stunden 22 ccm (= $^8/_{10}$ g-Atom) Brom unter Kühlen und Turbinieren zugetropft werden. Beim Bromzusatz scheiden sich Klümpchen von Schwefel in der Flüssigkeit aus, welche doch allmählich in Lösung gehen. Nachdem die Flüssigkeit mit gesättigter Natriumbisulfitlösung entfärbt ist, werden 100 g Krystallsoda in derselben gelöst. Etwas ausgeschiedenes rotes Öl, das zum größten Teil aus Schwefel besteht, wird auf einem gewöhnlichen Filter gesammelt und das Filtrat mit Äther extrahiert, z. B. in Hagemanns Apparat, in welchem die Extraktion in 3 Stunden vollständig ausgeführt wird. Aus der Ätherlösung erhält man ein etwas gelbgefärbtes Öl, das im evakuierten Exsiccator oder nach Impfen allmählich zu einer gelbweißen Krystallmasse erstarrt. Diese besteht aus roher Äthylcarbaminglykolsäure in 80-prozent. Ausbeute der Theorie. Die Säure, welche durch nicht erstarrtes Öl etwas klebrig ist, wird hiervon durch Ausstreichen auf Ton befreit und kann dann durch wiederholtes Fällen ihrer Lösung in Essigester mit Chlorkohlenstoff rein in Form von Krystallschuppen gewonnen werden. Am einfachsten wird sie doch aus Benzol umkrystallisiert, wobei die warme Benzollösung vom ungelösten, gelben Öl abgegossen wird. Aus Benzollösung krystallisiert die Säure in Prismen. — Äthylcarbaminglykolsäure löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Chloroform, Essigester und Aceton; weniger leicht in Ligroin. Für Säure, welche Holmberg[1]) nach diesem Verfahren gewonnen hat, gibt er den Schmp. 85—86° an. Es ist nicht ganz leicht, die Säure rein zu erhalten, aber für solche, welche mehrmals umkrystallisiert worden und sicherlich rein war, fand ich den Schmp. 87—88°.

0,2866 g gaben 0,1908 g CO_2 und 0,1094 g H_2O.
0,1768 g gaben (Kjeldahl) H_3N, entspr. 12,00 ccm 0,0994 n-HCl.

[1]) A. a. O.

Für $HOCOCH_2O.CO.NHC_2H_5 = 147{,}08$:

	Berechnet:	Gefunden:
C	40,79	40,97 %
H	6,17	6,43 „
N	9,53	9,45 „

Der Äthylamingehalt konnte ebenfalls quantitativ bestimmt werden. Abgewogene Säure wurde im Kjeldahlkolben mit 200 g 10-prozent. Kalilauge übergossen, freigemachtes Äthylamin abdestilliert und in überschüssiger Säure von bekannter Normalität aufgenommen, worauf zurücktitriert wurde.

Das Äthylamin aus 0,2324 g verbrauchten von 0,0994 n-HCl 15,66 ccm; berechnet 15,91 ccm.

Beim Titrieren mit 0,1169 n-Baryt verbrauchten 0,1728 g 10,00 ccm und 0,2014 g 11,70 ccm. Äquiv.-Gew. berechnet 147,1; gefunden 147,8; 147,2.

Oxydation der Äthylthiocarbaminglykolsäure mit Kaliumpermanganat. In einer aus 4 g Kaliumhydroxyd und 100 g Wasser bereiteten Kalilauge wurden 10 g Thiocarbaminglykolsäureanhydrid gelöst, worauf unter Kühlen, Umrühren und Durchleiten von Kohlensäure allmählich eine Lösung von 28 g Kaliumpermanganat in 450 g Wasser zugegeben wurde. Nachdem das ausgefällte Mangansuperoxyd am folgenden Tage abgetrennt worden war, wurde die hellrote Lösung mit Schwefligsäure entfärbt, dann wurde sie mit Schwefelsäure sauer gemacht und in Hagemanns Apparat mit Äther extrahiert. Hierbei wurde ein farbloses Öl erhalten, das durch Kühlen in Kältemischung und Impfen mit Äthylcarbaminglykolsäure zum größten Teil zum Erstarren gebracht werden konnte. Die krystallisierte Substanz konnte vom nicht erstarrten Öl durch wiederholtes Ausstreichen auf Ton in sehr schlechter Ausbeute isoliert werden. Nach Umkrystallisation aus Benzol wurde sie als Äthylcarbaminglykolsäure erkannt. Schmp. 87—88°.

0,2074 g verbrauchten beim Titrieren 12,08 ccm 0,1169 n-Baryt. Äquiv.-Gew. berechnet 147,1; gefunden 146,9.

Das Kaliumsalz der Äthylcarbaminglykolsäure wurde durch Neutralisieren der Säure in Wasserlösung mit Kalilauge und freiwilliges Verdampfen der Lösung als farb-

lose, wohl ausgebildete Tafeln gewonnen. Das in Wasser sehr leicht lösliche Salz wird an der Luft nicht verändert.

0,2716 g gaben 0,1280 g K_2SO_4.

Für $KOCOCH_2O.CO.NHC_2H_5$ = 185,17:

	Berechnet:	Gefunden:
K	21,12	21,16 %.

Die Wasserlösung des Salzes 1 + 10 wurde von Calciumchlorid, Zinksulfat und Kupfersulfat nicht gefällt; mit Eisenchlorid entstand auch kein Niederschlag, aber die Lösung wurde rotbraun.

Das Bariumsalz wurde durch Neutralisation der Wasserlösung der Säure mit Bariumcarbonat dargestellt. Das Salz erwies sich als sehr leicht löslich in Wasser, konnte aber, nachdem die Lösung durch freiwilliges Verdampfen ziemlich konzentriert war, mit Alkohol gefällt werden. Hierbei wurde es als weiße, verfilzte Masse erhalten, die sich an der Luft nicht veränderte.

0,1540 g lufttrockene Substanz gaben 0,0806 g $BaSO_4$.
0,7126 g gaben über Phosphorsäureanhydrid 0,0286 g H_2O ab.

Für $Ba(OCOCH_2O.CO.NHC_2H_5)_2, H_2O$ = 447,53:

	Berechnet:	Gefunden:
Ba	30,70	30,80 %
H_2O	4,03	4,01 „ .

Das Silbersalz wurde bereitet, indem zu 0,4095 g in 10 g Wasser gelöstes Bariumsalz 2 ccm 1,09-normal Silbernitrat zugesetzt wurden. Das Salz schied sich allmählich als charakteristische Aggregate in weißen, sternförmig angeordneten Nadeln aus, welche aufgesammelt und zwischen Filtrierpapier gepreßt wurden. Das Salz dunkelt bei Tageslicht.

0,2240 g gaben 0,0948 g Ag.

Für $AgOCOCH_2O.CO.NHC_2H_5$ = 253,95:

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	42,48	42,32 %.

Der Äthylester. 5 g roher Äthylcarbaminglykolsäure wurden in 20 ccm absolutem Alkohol gelöst und die Lösung unter Kühlen in Eiswasser mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Nach Aufbewahren bis zum folgenden Tage in einem wohlverschlossenen Gefäße wurde der Chlorwasserstoff und

Alkohol im Vakuum abdestilliert, wobei als Rückstand eine etwas dunkel gefärbte, rund 4 g wiegende Krystallmasse gewonnen wurde. Die Substanz wurde aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert und ging dadurch in weiße, irisierende Krystallschuppen über. Bei freiwilligem Verdampfen einer mehr verdünnten Wasserlösung krystallisierte die Substanz in wohl ausgebildeten Tafeln. Sie konnte durch Analyse als Äthylcarbaminglykolsäureäthylester identifiziert werden. Der Ester ist in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform leicht lösbar. Schmp. 46—47°.

0,2024 g gaben 0,3573 g CO_2 und 0,1383 g H_2O.
0,2047 g gaben (Kjeldahl) H_3N, entspr. 11,75 ccm 0,1001 n-HCl.

Für $C_3H_5OCOCH_2O.CO.NHC_2H_5$ = 175,11:

	Berechnet:	Gefunden:
C	47,97	48,14 %
H	7,48	7,59 „
N	8,00	8,05 „ .

Das Amid der Säure wurde dargestellt, indem 1,5 g Äthylcarbaminglykolsäureester in 25 g absoluten Alkohols gelöst wurden, worauf die Lösung unter Kühlen mit trockenem Ammoniakgas gesättigt wurde. Nach 2 Tagen durfte die Lösung freiwillig verdunsten, wobei sich 1,2 g Äthylcarbaminglykolsäureamid als prismatische Krystalle absetzten. Das Amid wurde aus Wasser umkrystallisiert. Es ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, aber schwer löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Essigester, Ligroin und kaltem Wasser. Schmp. 120,5—121,5°.

0,1495 g gaben (Kjeldahl) H_3N, entspr. 20,42 ccm 0,1001 n-HCl.

Für $NH_2COCH_2O.CO.NHC_2H_5$ = 146,1:

	Berechnet:	Gefunden:
N	19,18	19,16 %.

Zersetzungen der Säure.

Beim Erhitzen in eigener Lösung war die Säure einer ähnlichen Zersetzung wie Carbaminglykolsäure unterworfen. Die Zersetzungsprodukte sind Glykolsäure, Kohlendioxyd und Äthylamin. 100 g einer einprozent. Wasserlösung wurden in kochendem Wasserbade erhitzt. Schon nach 10 Minuten hatte entweichendes Gas eine reichliche Fällung in Barytlösung zustande gebracht. Nach 10-stündiger Erhitzung unter Rückfluß

wurde die Lösung auf dem Wasserbade bis auf ein Drittel ihres Volumens verdampft, dann mit Calciumchlorid sowie einigen Tropfen Essigsäure versetzt und mit Alkohol gefällt. Der entstandene Niederschlag bestand aus glykolsaurem Kalk in mikroskopischen Nadeln. Das Salz wurde aus Wasser umkrystallisiert.

0,2285 g lufttrockene Substanz gaben 0,1174 g $CaSO_4$.

Für $Ca(OCOCH_2OH)_2, 4H_2O$ = 262,2:

	Berechnet:	Gefunden:
Ca	15,29	15,13 %.

Es wurden Versuche gemacht, obengenannte Zersetzung durch sukzessives Herausnehmen eines gewissen Volumens der Lösung und Titrieren desselben mit Barytlauge zu verfolgen. Hierbei zeigte es sich, daß der Laugenverbrauch immer geringer wurde, was auf Salzbildung zwischen der freigemachten Glykolsäure und Äthylamin beruht. Noch nach 48-stündiger Erhitzung bei 100° wurde etwas, wenn auch geringe Menge Lauge verbraucht, was jedoch darauf zurückzuführen sein dürfte, daß das Äthylamin zum Teil entwichen ist. — Bei Erhitzung in saurer und neutraler Lösung wird der Verlauf derselbe. In letzterem Falle konnte neben Kohlensäure Äthylamin nachgewiesen werden; die Flüssigkeit roch danach und färbte rotes Lackmuspapier blau. — Unter Einwirkung von Alkali wurde die Äthylcarbaminglykolsäure noch leichter gespalten. Die Zersetzung fand schon bei gewöhnlicher Temperatur durch 0,1-normales Baryt statt, weshalb beim Titrieren mit diesem und Phenolphtalein die rote Farbe nicht beständig wird. Diese Zersetzung geschieht jedoch so langsam, daß sich die Säure scharf titrieren läßt, was aus obenstehender Äquivalentgewichtsbestimmung hervorgeht. Durch starke Alkalilauge in Wärme wird, wie obenstehende Äthylaminbestimmung zeigt, die Säure quantitativ zersetzt.

Äthylcarbaminglykolsäureanhydrid, N-Äthyl-α,μ-diketooxazolidin.

14,5 g (= $^1/_{10}$ Mol) sorgfältig pulverisiertes Äthylthiocarbaminglykolsäureanhydrid werden in 100 g Wasser aufgeschlämmt, worauf allmählich 22 ccm (= $^8/_{10}$ g-Atom) Brom unter Schütteln

und Kühlen zugesetzt wurden. Die Lösung wird vom Überschuß an Brom mit Natriumbisulfit befreit und in derselben werden 100 g Krystallsoda gelöst. Ausgeschiedenes, rotes, hauptsächlich aus Schwefel bestehendes Öl wird auf gewöhnlichem Filtrum aufgesammelt und das Filtrat mit Äther extrahiert. Dies geschieht am besten in Hagemanns Apparat während eines Zeitraumes von 3—4 Stunden, wonach man unter der Ätherlösung eine Schicht eines allmählich ausgeschiedenen Öles bekommt. Das isolierte Öl konnte nicht einmal in Kältemischung zum Krystallisieren gebracht werden, weshalb es durch zweimalige Destillation im Vakuum gereinigt wurde. Das farblose, charakteristischen Geruch besitzende Öl besteht, wie die Analysen zeigen, aus Äthylcarbaminglykolsäureanhydrid. Ausbeute 85% der Theorie. Das Anhydrid allein oder in Wasserlösung vermag blaues Lackmuspapier nicht deutlich rot zu färben. Das Anhydrid ist mischbar mit Wasser, Alkohol, Äthylacetat und Chloroform; weniger leicht löslich in Benzol. $K_{12\,mm} = 119{,}5°$. — $d_4^{20} = 1{,}246$. — $n_D^{18} = 1{,}462$.

0,2301 g gaben 0,3941 g CO_2 und 0,1158 g H_2O.
0,1963 g gaben (Kjeldahl) H_3N, entspr. 15,21 ccm 0,0994 n-HCl.

Für $C_2H_5N.CO.O.CH_2.CO$ = 129,09:

	Berechnet:	Gefunden:
C	46,48	46,72 %
H	5,47	5,63 „
N	10,85	10,79 „ .

Zum Unterschied von Äthylthiocarbaminglykolsäureanhydrid läßt sich das schwefelfreie Anhydrid nicht acidimetrisch titrieren, da es durch Alkali weiter gespalten wird. Wenn man auf das Anhydrid bei Zimmertemperatur in gut verschlossenem Gefäße Barytlauge in Gegenwart von Phenolphtalein einwirken läßt, wird es gelöst, indem die rote Farbe, obzwar erst nach einiger Zeit, verschwindet. Gleichzeitig entsteht in der Flüssigkeit ein ziemlich reichlicher, schwerer, weißer Niederschlag. Erst nach Zusatz eines bedeutenden Überschusses an Baryt wird die rote Farbe der Flüssigkeit beständig. Unter gegebenen Bedingungen verbrauchten 1,1808 g Anhydrid 89,90 ccm 0,1169 n-Baryt gegen berechnete 78,21 ccm und die Operation nahm

bei gewöhnlicher Temperatur 36 Stunden in Anspruch. Entstandener weißer Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Der Versuch, von demselben mittels starker Kalilauge Äthylamin abzudestillieren, gab ein absolut negatives Resultat. Dagegen zeigte die Analyse, daß die Substanz, welche auch Kohlensäure mit Säure entwickelte, fast reines Bariumcarbonat war.

0,1427 g gaben 0,1671 g $BaSO_4$.

Für $BaCO_3$ = 197,38:

	Berechnet:	Gefunden:
Ba	69,60	68,91 %.

Die Zersetzung ist wahrscheinlich in einer ersten Phase nach der Formel:

$$C_2H_5N.CO.CH_2.O.CO + Ba(OH)_2 = BaCO_3 + C_2H_5NH.COCH_2OH$$

verlaufen. Es ist aber nicht möglich gewesen, das auch gegen Alkali[1]) sehr empfindliche Glykolsäureäthylamid zu isolieren, aber die obenstehende Gleichung wird dadurch berechtigt, daß Lambling[2]) bei der Zersetzung von Phenylcarbaminoxysäuren mehrmals die Bildung von Oxysäureanilide beobachtet hat. — Bei einem anderen Versuche wurde das Äthylcarbaminglykolsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung einer doppelt äquivalenten Menge Kaliumhydroxyd in 1-normaler Lösung ausgesetzt, wobei das Anhydrid sich rasch löste. Nach 24-stündiger Ruhe im geschlossenen Gefäße machte sich deutlich ein Geruch von Äthylamin bemerkbar, das auch mit Lackmuspapier nachgewiesen werden konnte. Die Vakuumdestillation der Flüssigkeit zwecks Isolierung von Glykolsäureäthylamid gab ein negatives Resultat. — Beim Erhitzen in Wasserlösung und saurer Lösung ist das Äthylcarbaminglykolsäureanhydrid, ebenso wie das unsubstituierte Anhydrid, nahezu keiner Zersetzung unterworfen. Nach Erhitzung kann mit Äther eine fast ebenso große Menge Anhydrid extrahiert werden, wie die Ausgangsmenge betrug.

---

[1]) W. Heintz, Ann. Chem. 129, 29 (1864).
[2]) A. a. O.

Äthylcarbaminglykolsäureanhydrid, Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid.

Die Methylengruppe in den Äthyl- und Phenylthiocarbaminglykolsäureanhydriden kann, wie Holmberg[1]) nachgewiesen hat, mittels Essigsäureanhydrid mit Benzaldehyd kondensiert werden, wobei Äthyl- oder Phenylthiocarbaminoxyzimtsäureanhydrid (N-Äthyl- oder N-Phenyl-α-keto-β-benzyliden-μ-thioketooxazolidin) entsteht. Um eine ähnliche Verbindung zu erhalten, wurden 12,9 g ($= {}^1/_{10}$ Mol) Äthylcarbaminglykolsäureanhydrid, 10,6 g ($= {}^1/_{10}$ Mol) Benzaldehyd und 30,6 g ($= {}^3/_{10}$ Mol) Essigsäureanhydrid gemischt. Die Mischung, welche sofort gelbe Farbe annahm, durfte im Babotrichter 5 Stunden kochen, wobei die Flüssigkeit erst rot und später schwarzbraun wurde. Bei darauf folgender Vakuumdestillation der Flüssigkeit wurde bei 145—147° und 14 mm Druck eine große Fraktion erhalten. Nachdem diese überdestilliert worden war, blieb nur eine geringe Menge schwarzroten Teers übrig, der weggeworfen wurde. Diese 15 g wiegende Fraktion erstarrte schnell zu groben, prismatischen Krystallen, welche aus Alkohol und Wasser umkrystallisiert wurden. Die Substanz erwies sich jedoch als stickstofffrei und war demnach nicht der erwartete Oxazolidinkörper. Durch Schmp. 45—46°, übrige Eigenschaften und Analyse wurde er dagegen als Benzylidendiacetat identifiziert.

0,1831 g gaben 0,4252 g CO_2 und 0,0944 g H_2O.

Für $C_6H_5CH(OCOCH_3)_2$ = 208,1:

	Berechnet:	Gefunden:
C	63,43	63,33 %
H	5,81	5,73 „ .

Diäthylcarbaminglykolsäure.

Darstellung durch Bromoxydation. 19 g ($= {}^1/_{10}$ Mol) Diäthylthiocarbaminglykolsäure werden in 100 g 6-prozentiger Kalilauge gelöst, wonach man unter Kühlen und Umrühren innerhalb 2 Stunden 22 ccm ($= {}^8/_{10}$ g-Atom) Brom zutropfen

[1]) Dies. Journ. [2] 84, 682 (1911).

läßt. Das Oxydationsprodukt setzt sich in ziemlich reichlicher Menge als farblose, nadelförmige Krystalle ab. Nachdem die Flüssigkeit mit gesättigter Natriumbisulfitlösung entfärbt ist, werden 100 g Krystallsoda in derselben gelöst. Durch Kühlen mit Eiswasser kann nun der krystallinische Niederschlag bedeutend vermehrt werden. In der Flüssigkeit kommt auch eine geringe Menge roten Öles vor, das hauptsächlich aus Schwefel besteht. Ebenso wie die Krystalle wird dieses mittels gewöhnlichen Filters abgetrennt. Die Krystalle bilden den Hauptteil der bei der Oxydation gebildeten Diäthylcarbaminglykolsäure. Noch etwas Säure, obgleich von geringerem Reinheitsgrad, erhält man durch Ausziehen der Mutterlauge mit Äther am besten in Hagemanns Extraktionsapparat. Die Säure wird aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert und wird dadurch als farblose Nadeln erhalten. Ausbeute 85—90% der berechneten. Die Diäthylcarbaminglykolsäure ist leicht löslich in Aceton, Chloroform und Essigester; ziemlich löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer löslich in Ligroin. Nach dem bei der Äthylcarbaminglykolsäure angegebenen Verfahren konnte auch bei der Analyse dieser Säure Aminbestimmung ausgeführt werden. Schmp. 77,5—79°.

0,1329 g gaben 0,3411 g CO_2 und 0,1946 g H_2O.
0,1927 g gaben (Kjeldahl) H_3N, entspr. 10,99 ccm 0,1001 n-HCl.
0,2492 g gaben $(C_2H_5)_2NH$, entsprechend 14,22 ccm 0,1001 n-HCl.

Für $HOCOCH_2O.CO.N(C_2H_5)_2$ = 175,11:

	Berechnet:	Gefunden:
C	47,97	47,80%
H	7,48	7,64 „
N	8,00	8,00 „
$(C_2H_5)_2NH$	41,76	41,76 „ .

Beim Titrieren verbrauchten 0,3623 g 17,65 ccm 0,1169 n-Baryt. Äquiv.-Gew. berechnet 175,1; gefunden 175,6.

10 g bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Wasserlösung der Diäthylcarbaminglykolsäure verbrauchten zur Neutralisation 16,60 ccm 0,1385 n-Baryt, einer Löslichkeit von 1 : 25 entsprechend.

Oxydation der Diäthylthiocarbaminglykolsäure mit Kaliumpermanganat. 6 g Diäthylthiocarbaminglykolsäure wurden mit Soda neutralisiert und in 50 ccm Wasser gelöst. Zu dieser Lösung wurde allmählich unter Kühlen,

Umrühren und Durchleiten von Kohlensäure eine Lösung von 13,5 g Kaliumpermanganat in 225 g Wasser zugesetzt. Nach 24 Stunden wurde das Mangansuperoxyd von der hellroten Flüssigkeit abfiltriert, welche dann mit Natriumbisulfit entfärbt, mit Schwefelsäure angesäuert und kontinuierlich mit Äther extrahiert wurde. Auf diese Weise wurde Diäthylcarbaminglykolsäure gewonnen, jedoch in Ausbeute von nur 2,4 g. Schmp. 77,5—79°.

Beim Titrieren verbrauchten 0,1969 g Säure 8,15 ccm 0,1385 n-Baryt. Äquiv.-Gew. berechnet 175,1; gefunden 174,4.

Das Kaliumsalz der Diäthylcarbaminglykolsäure wurde durch Neutralisieren der Säure in Wasserlösung mit Kaliumcarbonat dargestellt. Beim freiwilligen Verdampfen der Lösung wurde das Salz als ein in Wasser leicht lösliches, hygroskopisches, grobkrystallinisches Pulver gewonnen.

0,2758 g exsiccatortrockenes Salz gaben 0,1117 g K_2SO_4.

Für $KOCOCH_2O.CO.N(C_2H_5)_2$ = 213,19:

	Berechnet:	Gefunden:
K	18,34	18,18 %.

Die Wasserlösung des Salzes 1 + 10 gibt mit Calciumchlorid, Zinksulfat und Kupfersulfat keinen Niederschlag, mit Eisenchlorid aber einen rotbraunen.

Das Bariumsalz. Die in Wasser gelöste Säure wurde mit Bariumcarbonat neutralisiert und die Lösung durfte freiwillig verdunsten, wobei das Salz als weiße, seidenglänzende, nadelförmige Krystalle erhalten wurde. Das in Wasser leicht lösliche Salz kann aus einer solchen Lösung mit Alkohol nicht ausgefällt werden. Das Salz ist luftbeständig.

0,2503 g gaben 0,1195 g $BaSO_4$.

Für $Ba[OCOCH_2O.CO.N(C_2H_5)_2]_2$ = 485,57:

	Berechnet:	Gefunden:
Ba	28,29	28,10 %.

Das Silbersalz wurde als ein gelatinöser Niederschlag durch Zusatz von 6,5 ccm 1,14-normal Silbernitrat zu einer Lösung von 1 g Kaliumsalz in 10 g Wasser gewonnen. Der mit destilliertem Wasser gewaschene Niederschlag war nach

dem Trocknen hornartig. Im Tageslicht wurde er rasch zersetzt.

0,2491 g gaben 0,0957 g Ag.

Für $AgOCOCH_2O.CO.N(C_2H_5)_2$ = 281,88:

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	38,27	38,42 %.

Der Äthylester wurde durch Sättigung einer eiskalten Lösung von 8 g Säure in 40 ccm absoluten Alkohols mit trockenem Chlorwasserstoff gewonnen. Nach 24-stündiger Ruhe in einem wohlverschlossenen Gefäße wurde die Flüssigkeit im Vakuum destilliert, wodurch eine Fraktion erhalten wurde, die bei wiederholter Destillation 4 g Ester gab, der nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Der farblose, dünnflüssige Ester hat charakteristischen obstähnlichen Geruch. Der Ester ist mit gewöhnlichen organischen Solventien mischbar, aber schwer löslich in Wasser. $K_{10\,mm}$ = 122—123°. — d_4^{20} = 1,059. — n_D^{17} = 1,433.

0,2205 g gaben (Kjeldahl) H_3N, entspr. 10,70 ccm 0,1001 n-HCl.

Für $C_2H_5OCOCH_2O.CO.N(C_2H_5)_2$ = 203,15:

	Berechnet:	Gefunden:
N	6,90	6,81 %.

Beim Versuche, das Amid der Säure darzustellen, wurden die Lösungen von Diäthylcarbaminglykolsäureäthylester teils in Alkohol, teils in Wasser in der Kälte mit trockenem Ammoniakgas gesättigt. Beide Male wurde nach freiwilligem Verdunsten ein sehr dickflüssiges, zähes Produkt erhalten. Dieses konnte nicht zum Krystallisieren gebracht werden und wurde nicht analysiert.

Zersetzungen der Säure.

Beim Erhitzen in Wasserlösung allein, ebenso in neutraler, saurer oder alkalischer Lösung wurde auch diese Säure in Glykolsäure, Kohlensäure und Amin zersetzt. — Eine Lösung von 2 g Säure in 100 g Wasser wurde unter Rückfluß im kochenden Wasserbade erhitzt, wobei Kohlensäureentwicklung stattfand. Nach 12 Stunden verbrauchte eine entnommene Probe beim Titrieren eine unbedeutende Menge

Lauge, weshalb die Lösung auf dem Wasserbade bis zur Hälfte ihres Volumens verdampft und mit einigen Tropfen Essigsäure und Calciumchlorid versetzt wurde. Beim Zusetzen von Alkohol fiel nun glykolsaurer Kalk als mikroskopische Nadeln aus, welche aus Wasser umkrystallisiert wurden.

0,2328 g lufttrockene Substanz gaben 0,1196 g $CaSO_4$.

Für $Ca(OCOCH_2OH)_2, 4H_2O$ = 262,2:

	Berechnet:	Gefunden:
Ca	15,29	15,13 %.

Ein inneres Anhydrid dieser Säure ist undenkbar, weil sie tertiären Stickstoff enthält.

Stockholm, Technische Hochschule, November 1918.

Über die elektrolytische Trennung des Bleis vom Chrom und über die Analyse von Chromgelb und anderen ähnlichen Mineralfarben;

von

Jaroslav Milbauer und **Ivan Šetlík.**

(Eingegangen am 16. Dezember 1918.)

Die elektrolytische Bestimmung von Blei als Bleiperoxyd war seit der Zeit des ersten Vorschlages[1]) Gegenstand vieler Studien[2]), in welchen besonders die näheren Umstände der guten Bleiperoxydscheidung und die betreffenden empirischen Faktoren zur Umrechnung auf Blei erforscht wurden.

Man findet aber nur geringe Angaben in der Literatur über die elektrolytische Trennung von Blei als Peroxyd von anderen Metallen, besonders von Chrom, wenn dieses in Chromsäureform vorliegt. Vortmann[3]) hatte sich mit der elektrolytischen Bleiperoxydscheidung bei Anwesenheit von Schwefel-, Selen- und Chromsäure befaßt, erhielt aber zu hohe Resultate; um richtige Zahlen zu bekommen, müßte man das Bleiperoxyd nochmals lösen und die Scheidung wiederholen. Nach Smith[4]) kann man Blei sicher als Peroxyd elektrolytisch von alkalischen, erdalkalischen Elementen, von Beryllium, Magnesium, Queck-

[1]) Luckow, Z. f. analyt. Chem. 8, 24; 11, 9, 12; 19, 2, 15.

[2]) Schucht, Z. f. analyt. Chem. 22, 487; Classen, ebenda 42, 635; Kreichgauer, Z. f. anorg. Chem. 9, 89; 42, 636; Giese, Z. f. Elektrochem. 2, 586; Hollard u. Bertiaux, Analyse par l'Electrolyse, II. Aufl. S. 105; Exner, Journ. Amer. Chem. Soc. 25, 896; Sand, Chem. News 100, 269; Snowdon, Journ. of Phys. Chem. 10, 500; Fischer, Elektr. Schnellmethoden S. 175; Ipiens, Z. f. analyt. Chem. 1914, S. 281; Vortmann, Ann. Chem. 351, 283; Riche, Compt. rend. 85, 226; Gooch u. Bayer, Z. f. anorg. Chem. 61, 286; Marie, Compt. rend. 130, 1032; Hac u. Köhler, Věstník sjezdu přírodozpytců a lékařů 1914, S. 251; Neumann, Chem. Ztg. 20, 382).

[3]) Ann. Chem. 351, 283.

[4]) Electrochemical Analysis 1907, 3. Aufl., S. 165.

silber und Aluminium trennen und die Anwesenheit von Chromsäure sollte dabei keinen Einfluß auf die quantitative Scheidung haben.

Zur Aufklärung dieses Widerspruchs hatten wir folgende Experimente durchgeführt:

a) In einer mit matter Oberfläche versehenen Classenschen elektrolytischen Schale, die als Anode diente, wurde eine doppelte kreisrunde, netzartige Hildenbrandtsche[1]) Elektrode aufgehängt. Das betreffende angewandte elektrolytische Stativ erlaubte die schnelle Scheidung, indem man die Kathode in Rotation setzen konnte. In die Schale wurden Lösungen von reinem Blei- und Chromnitrat, die 0,2009 g Pb und 0,0506 g Cr enthielten, pipettiert, 20 ccm von Salpetersäure (1,4) zugefügt, dann mit destilliertem Wasser auf 150 ccm gefüllt. Elektrolysiert wurde mit einem elektrischen Strom von 1,5 A. bei 2,5—2,7 V. Elektrodenspannung $2^3/_4$ Stunden, bei gewöhnlicher Laboratoriumstemperatur ohne Bewegung der Kathode. Nach dieser Zeit wurde die erhaltene Peroxydschicht gewaschen, die zurückgebliebene Flüssigkeit eingedickt, mit Ammoniak neutralisiert, dann das Chromihydroxyd gefällt und als Cr_2O_3 gewogen.

Es wurde gefunden:

Bleiperoxyd nach Trocknung bei 200°	0,2344 g PbO_2	ohne Umrechnung mit Faktor 0,2030 g Pb
Nach Vortmanns Reinigung	0,2335 g PbO_2	mit Faktor 0,2022 g Pb
Dasselbe nach Trocknung bei 100° (Bertiaux und Hollardscher Vorschlag) . .	0,2335 g PbO_2	(ohne Umrechnung) mit Faktor 0,2015 g Pb
Nach Trocknung bei 110° (Rudorffs Vorschlag) . .	0,2334 g PbO_2	ohne Faktor 0,2021 g Pb
Getrocknet bei 160° (Gieses Vorschlag)	0,2326 g PbO_2	ohne Faktor 0,2014 g Pb
Nach Classen; getrocknet bei 190°	0,2323 g PbO_2	ohne Faktor 0,2011 g Pb
Nach Smith; getrocknet bei 210°	0,2321 g PbO_2	mit Faktor 0,2004 g Pb
Nach Fischer; getrocknet bei 230°	0,2319 g PbO_2	mit Faktor 0,2003 g Pb
Nach May; geglüht bei 600°	0,2162 g PbO	0,2007 g Pb

Angewendet: 0,2009 g Pb.
Gefunden (Fischer, May): 0,2006 g Pb, d. i. 99,8% der Theorie.

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 29, 447.

Aus der Flüssigkeit wurde Chromihydroxyd ausgefällt und 0,0735 g Cr_2O_3 (Mittelwert) gewogen, d. i. 0,0504 g Cr oder 99,6% der Theorie.

b) Die Versuche wurden bei 0,2 A. und 2 V. wiederholt:

Angewendet:	Gefunden:	Berechnet als:	Differenz in %
0,2524 g $Pb^{\cdot\cdot}$	0,2914 g PbO_2	0,2521 g $Pb^{\cdot\cdot}$	−0,1
0,1023 g $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$	0,1506 g Cr_2O_3	0,1031 g $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$	+0,8

c) Derselbe Analysengang bei Anwendung von 1,5 V. und 0,1 A.:

	Angewendet:	Gefunden:	Berechnet als:	Differenz in %
1.	0,2984 g $Pb^{\cdot\cdot}$	0,3456 g PbO_2	0,2982 g $Pb^{\cdot\cdot}$	−0,08
2.	0,5000 g „	0,5760 g „	0,4988 g „	−0,22
1.	0,1535 g $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$	0,2296 g Cr_2O_3	0,1572 g $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$	+2,4
2.	0,2558 g „	0,3765 g „	0,2878 g „	−0,8

d) Indem wir weiter bei der Trennung von Blei und Chrom beim Lösen der Mineralfarben eine Mischung von Salpeter- und Perchlorsäure angewandt hatten, mußten wir auch konstatieren, ob die Anwesenheit von Perchlorsäure nicht der quantitativen Bleiabscheidung im Wege steht.

Wir arbeiteten mit demselben Flüssigkeitsvolum, nur 20 ccm Wasser wurden durch 20 ccm Perchlorsäure (Merck, 1,12 per Analyse) ersetzt, die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt, dann verdünnt und nach dem Erkalten elektrolysiert bei 1,5 A. und 2,5—2,7 V. binnen $2^1/_2$ Stunden.

Angewendet:	Gefunden:	Berechnet als:	Differenz in %
0,5048 g $Pb^{\cdot\cdot}$	0,5879 g PbO_2	0,5062 g $Pb^{\cdot\cdot}$	+0,28
0,1023 g $Cr^{\cdot\cdot}$	0,1506 g Cr_2O_3	0,1031 g $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$	+0,8

e) Dasselbe, aber mit kleinerer Intensität, 0,2 A. bei 2 V. nach 12 Stunden:

0,5830 g PbO_2, gefunden 0,5020 g $Pb^{\cdot\cdot}$, d. i. −0,56% Differenz.

f) Ähnlich wie in den vorigen Fällen, aber mit noch geringerer Intensität, 0,1 A. bei 1,5 V. nach 18 Stunden und beim Verhältnis Pb:Cr, wie es im Bleichromat vorkommt.

Erhaltene PbO_2 wurde von neuem gelöst und nochmals mit Elektrolyse geschieden.

	Angewendet:	Gefunden:	Berechnet als:	Differenz in %
1.	0,1982 g $Pb^{··}$	0,2282 g PbO_2	0,1975 g $Pb^{··}$	−0,38
	0,0495 g $Cr^{···}$	0,0726 g Cr_2O_3	0,0497 g $Cr^{···}$	+0,4
2.	0,4090 g $Pb^{··}$	0,4731 g PbO_2	0,4083 g $Pb^{··}$	−0,18
	0,1023 g $Cr^{···}$	0,1502 g Cr_2O_3	0,1028 g $Cr^{···}$	+0,53

g) Als wir die Stromintensität noch verringerten und die Dauer der Scheidung bis auf 24 Stunden verlängerten, bekamen wir auch brauchbare Resultate:

1. 0,09 A. und 1,5 V.:

Angewendet:	Gefunden:	Berechnet als:	Differenz in %
0,1982 g $Pb^{··}$	0,2286 g PbO_2	0,1978 g $Pb^{··}$	−0,2
0,1023 g $Cr^{···}$	0,1494 g Cr_2O_3	0,1023 g $Cr^{···}$	—

2. 0,1 A. und 1,7 V.:

0,1982 g $Pb^{··}$	0,2282 g PbO_2	0,1975 g $Pb^{··}$	−0,35
0,1023 g $Cr^{···}$	0,1498 g Cr_2O_3	0,1025 g $Cr^{···}$	+0,06

aber weiter konnte man nicht gehen.

Es wurden z. B. bei

0,06 A. und 0,15 V. binnen 26 Stunden nur 78 % von PbO_2 geschieden.
0,07 A. „ 0,3 V. „ 14 „ „ 37,4 % „ „ „

Wie ersichtlich ist, kann man direkt $Pb^{··}$ in Bleiperoxydform von $Cr^{···}$ leicht trennen, wenn in 150 ccm der Flüssigkeit 0,2 g Pb und 0,1 g Cr, 20 ccm Salpetersäure (1,4) und 15 ccm Perchlorsäure (1,12, Merck) anwesend sind.

Nach dieser Feststellung sind wir weiter der Analyse von Bleichromat und auch der Untersuchung der auf diesem Chromat basierten Mineralfarben näher getreten. Der gewöhnliche Analysengang ist mit der Analyse vom einfachen Bleichromat gegeben, man muß zur richtigen Chromsäurereduktion Äthylalkohol zugeben, was verschiedene Schwierigkeiten zur Folge hat: Die Fällung von Chromhydroxyd nach der Bleiabscheidung als Sulfat geht sehr schlecht vor sich, denn die Lösung enthält viele organische, die quantitative Fällung ver-

hindernde Verbindungen. Nach unseren Erfahrungen geht Bleichromat schon mit Salzsäure unter gleichzeitiger Chromsäurereduktion ohne Alkoholzugabe in die Lösung über, so daß man nur die Salzsäure mit Schwefelsäure abrauchen muß, um Bleisulfat und dann aus dem Filtrat Chromihydroxyd quantitativ fällen zu können.

Mit dieser Methode haben wir unseren elektrolytischen Gang kontrolliert.

In der Fachliteratur sind verschiedene Vorschriften zur Analyse der Bleifarben veröffentlicht[1]) und auch Vorschläge zum elektrolytischen Analysengang gemacht. So ist in dem bekannten Werk von Rüdisüli[2]) die elektrolytische Scheidung von Blei als Peroxyd zur Analyse von Bleiweiß wie folgt vorgeschrieben: 0,1 g Substanz werden in eine Mischung von 10 ccm Salpetersäure und 40 ccm Wasser gelöst und elektrolysiert. Wenn diese Methode gute Dienste bei der Bleiweißanalyse leisten kann, ist sie zur Bestimmung von Blei in Chromfarben nicht geeignet. Die Ursache liegt darin, daß diese Farben manchmal bei höherer Temperatur getrocknet wurden und in Salpetersäure sich nicht lösen lassen. Ein zweiter Vorschlag von C. Marie[3]) ist nicht für technische Produkte ausgearbeitet. Zum Lösen nimmt er eine Mischung von Salpetersäure und Ammoniumacetat.

Nach einer größeren Reihe von Versuchen, bei denen wir eine Flüssigkeit, die leicht Chromfarben löst und gar keine unnützliche, den Analysengang hindernde Substanz mitbringt, zu entdecken suchten, entschieden wir uns für die obengenannte Mischung von Salpeter- und Perchlorsäure. Diese hatte alle von uns analysierten Proben des Bleigelbes, -oranges und -rotes leicht in der Wärme gelöst. Bei der Elektrolyse scheidet sich aus dieser Lösung Bleisuperoxyd quantitativ ab und Chromsäure wird dabei durch kathodische Reduktion in Cr'''-Ion über-

---

[1]) Vgl. z. B. M. Willenz, Bull. Assoc. 1898, S. 163; H. Amsel, Z. f. angew. Chem. 9, 613.

[2]) „Nachweis, Bestimmung u. Trennung der chemischen Elemente" Bd. III, S. 560.

[3]) Compt. rend. 130, 1032.

geführt. Von verschiedenen Konzentrationen hatte sich die folgende am besten bewährt:

20 ccm Salpetersäure (1,4)
15 ccm Perchlorsäure (1,12 Merck pro analysi).

Diese Mischung führt die Probe (gewöhnlich 0,3 g) beim Erhitzen bis zum Kochen in kurzer Zeit (Max. in 20 Minuten) in Lösung und letztere kann man leicht zur glatten Elektrolyse (siehe oben) passend verdünnen.

Es wurden folgende Versuche ausgeführt, welche die Brauchbarkeit unserer Methode beweisen:

h) 0,3 g von Bleichromat wurden mit Elektrolyse, wie schon ausgeführt, analysiert.

i) Dasselbe Präparat (0,1 g) wurde in einer Porzellanschale mit konzentrierter Salzsäure erstens auf dem Wasserbade und dann direkt erhitzt, und wenn die Flüssigkeit eine rein grüne Farbe annahm, mit Schwefelsäure abgeraucht, Bleisulfat isoliert und aus dem Filtrat Chromihydroxyd gefällt und Cr_2O_3 gewogen. Oft kam es vor, daß das ausgeschiedene Bleisulfat mit Chromisulfat verunreinigt und von grüner Farbe war, so daß wir gezwungen waren, eine Reinigung desselben vorzunehmen. Wir hatten dazu einen analogen Weg, der zum Reinigen von Bariumsulfat nach F. Mar[1]) vorgeschrieben ist, mit gutem Erfolge ausgenutzt: das unreine Bleisulfat hatten wir in konzentrierter Schwefelsäure in der Wärme gelöst und mit Wasser von neuem ausgefällt und von Cr'''-Spuren getrennt.

Es wurde nach h) elektrolytisch gefunden:		nach i) mit „Sulfatmethode" gefunden:	
I.	0,2220 g PbO_2	I.	0,9356 g $PbSO_4$
	0,0712 g Cr_2O_3		0,2275 g Cr_2O_3
II.	0,2228 g PbO_2	II.	0,9390 g $PbSO_4$
	0,0680 g Cr_2O_3		0,2270 g Cr_2O_3
III.	0,2234 g PbO_2	III.	0,9370 g $PbSO_4$
IV.	0,2217 g „		0,2282 g Cr_2O_3
V.	0,2236 g „		

[1]) Sill. Amer. Journ. [3] 43, 525.

Daraus kann man diese Mittelwerte errechnen:

Nach h) mit elektrolytischer Methode:	69,28 % PbO
	30,55 „ CrO_3.
Nach i) mit „Sulfatmethode“:	69,08 „ PbO
	30,56 „ CrO_3.
Theoretisch enthält $PbCrO_4$:	69,01 „ PbO
	30,99 „ CrO_3.

Auf gleichem Wege haben wir ein anderes technisches Präparat analysiert und elektrolysiert: Gefunden wurden 60,58 % PbO gegen 60,30 % PbO (mit anderer Methode).

Weiter haben wir uns bemüht, die Dauer der Elektrolyse zu verkürzen und gefunden, daß durch schnelle Rotation der Kathode (800 Touren in der Minute) bei 3,5 A. und 2,5 V. in einer halben Stunde die Scheidung des PbO_2 und Reduktion des CrO_4'' in Cr''' vollendet ist.

Gute Erfolge führten uns weiter zur Anwendung dieser Methoden zur Analyse von auf Bleichromat beruhenden Farben. Es wurden verschiedene Proben, ganz analog wie sub h) bzw. i) beschrieben ist, analysiert.

Zum Schluß sei es uns erlaubt, die Brauchbarkeit der beiden Methoden durch einige Zahlen aus einer großen Reihe klarzustellen.

Hierzu haben wir folgende typische, von renommierten Firmen stammende Proben angewendet:

Elektrolytische Methode:		Sulfatmethode:
	Probe Nr. 203, ein Chromorange:	
68,99 %	PbO	68,89 % PbO
22,36 „	CrO_3	22,74 „ CrO_3
6,37 „	Al_2O_3	
1,39 „	Na_2SO_4	
0,58 „	Feuchtigkeit	
99,69 %		
	Probe Nr. 403, ein Chromgelb:	
41,62 %	PbO	41,46 41,51 % PbO
17,63 „	CrO_3	17,76 17,97 „ CrO_3
38,02 „	Ton	
1,86 „	in Wasser lösliches	
0,26 „	Feuchtigkeit	
0,61 „	nicht bestimmt	

Probe Nr. 316, Kanariengelb:

69,07 % PbO	69,01 % PbO
29,12 „ CrO_3	29,39 „ CrO_3
1,42 „ SO_3	
0,26 „ Feuchtigkeit	
99,87 %	

Vorstehende Arbeit ist ein kurzer Auszug aus einer Abhandlung, die im Gedenkblatte zum 80. Geburtstage des Prof. Dr. K. Vrba, Präsidenten der „Česká Akademie“ in Prag in böhmischer Sprache erschienen ist.

Laboratorium d. anorganisch-technologischen Instituts d. böhmischen technischen Hochschule in Prag.

Über die Einwirkung der Schwefelsäure auf einige organische Verbindungen in homologen und isomeren Reihen;

von

Jaroslav Milbauer und **Antonin Němec.**

(Eingegangen am 14. Januar 1919.)

Die nachstehende Untersuchung bildet einen weiteren Beitrag zur Kenntnis des Chemismus der sehr komplizierten Vorgänge, welche die Grundlage der Kjeldahlschen Stickstoffbestimmungsmethode bilden. Obschon es über diese analytische Methode eine sehr reiche Literatur gibt, fehlt es doch heutzutage noch an einer Erklärung des eigentlichen Reaktionsverlaufs, so wie er sich in dem Medium der heißen konzentrierten Schwefelsäure abspielt.

Außer der speziellen Arbeiten, in welchen durch organische Chemiker die Sulfierungsvorgänge, Spaltung der Carbonsäuren usw. studiert wurden und welche ein anderes Ziel anstrebten, widmete bloß Dafert[1]) der chemischen Grundlage des Kjeldahl-Prozesses Aufmerksamkeit und stellte sich diese als einen Oxydationsvorgang vor, bei welchem zuerst der zu verbrennenden Substanz das Wasser entnommen und sodann dieselbe durch Schwefelsäure verkohlt wird. Es wird Schwefeldioxyd gebildet, welches die zurückgebliebene organische Substanz reduziert und bei der Ammoniakbildung mitwirkt. In der letzten Zeit referierte Terres in der Sitzung der Che-

[1]) Sitzungsber. d. niederrhein. Ges. für Natur- d. Heilkunde 1884 S. 203; zit. nach Ber. 1885, S. 199.

mischen Gesellschaft in Karlsruhe[1]) über Stickstoffbestimmung, und zu Ende erklärte er seine Anschauung über den Kjeldahl-Prozeß. Seiner Ansicht nach findet keine Reduktion statt, sondern Ammoniak wird durch Addition von Wasser und Spaltung ähnlich wie bei der Verseifung gebildet. Uns scheint, daß zur Lösung eines so komplizierten Problems, wie es bei dem Kjeldahl-Prozeß der Fall ist, von Wichtigkeit sein wird, zuerst die Wirkung der einfachsten Stoffe auf die Schwefelsäure festzustellen, besonders solcher, welche in organischen Verbindungen vorkommen bzw. als Produkte der Spaltung auftreten und immer kompliziertere und kompliziertere stufenweise zum Studium heranzuziehen. In dieser Richtung leitete der eine von uns die Untersuchung ein, indem er den Einfluß von Wasserstoff und Kohlenoxyd auf heiße konzentrierte Schwefelsäure studierte.[2]) Außerdem stellte er noch ähnlich, wie es gleichzeitig Bredig und Brown[3]) durchführten, die Funktion einiger anorganischer Katalysatoren fest. In der vorliegenden Arbeit suchten wir zu ermitteln, welchen Einfluß die Konstitution einiger organischer Stoffe auf die Verbrennungsgeschwindigkeit ausübt und zu erklären, welche Veränderungen in der Oxydationsgeschwindigkeit durch eventuelle Konstitutionsänderung der verbrennenden Substanz verursacht werden. Was die Methodik betrifft, sei auf die bereits zitierten Abhandlungen hingewiesen, wo sie ausführlich beschrieben worden ist. Es wurde stets 4×10^{-4} Gramm-Mol. des Stoffes[4]) in 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure, welche eine 9,5 cm hohe Säule bildete, abgewogen. Das Schwefeldioxyd wurde durch Kohlendioxyd von einer Durchgangsgeschwindigkeit 15 ccm Gas pro Minute ausgetrieben. Es wurde gewöhnlich bei 200° C gearbeitet; in einigen Fällen mußte wegen der zu kleinen Reaktionsgeschwindigkeit die Temperatur bis auf 290° C erhöht werden.

---

[1]) Chem. Ztg. 1917, S. 684.

[2]) Z. f. physik. Chem. 47, 649 (1907); Chem. Ztg. 1918, Nr. 77. 78.

[3]) Z. f. physik. Chem. 46, 502 (1903).

[4]) Die chemisch reinen Präparate wurden uns durch die Liebenswürdigkeit der Herren Prof.-Ing. J. Hanuš, Prof.-Ing. E. Votoček und V. Stanček zur Verfügung gestellt, wofür wir ihnen auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen.

A. Verbrennung der Kohlenhydrate.

Substanz	Abgewogen g	Gefunden SO_2 in % der theoretischen Menge	Anmerkung. Die Lösung nach dem Versuche
Pinakon	0,0913	56,1	schwarzbraun
Erythrit	0,0490	22,5	tief braunschwarz
Arabit	0,0608	20,9	rotbraun
Mannit	0,0728	27,5	tiefbraun
Dulcit	0,0728	26,9	„
Arabinose	0,0600	27,0	„
Rhamnose	0,0728	66,1	„
Glucose	0,0720	27,2	„
Lävulose	0,0720	26,7	rotbraun
Galaktose	0,0720	27,6	tiefbraun
Saccharose . . .	0,1216	30,1	schwarzbraun
Maltose	0,1441	31,0	tiefbraun
Raffinose	0,2377	27,6	„

B. Verbrennung der Dicarbonsäuren.

Die Oxal-, Malon-, Bernstein- und Adipinsäure ergaben auch unter Zufügung von Katalysatoren durch Einwirkung der Schwefelsäure nur Spuren Schwefeldioxyd, welche nach der Zersetzung der Dicarbonsäuren durch folgenden Umsatz entstanden sind:

$$CO + H_2SO_4 = CO_2 + SO_2 + H_2O.$$

C. Verbrennnng der ungesättigten Säuren.

Substanz	Abgewogen g	Gefunden SO_2 in % der theoretischen Menge	Anmerkung. Die Lösung nach dem Versuche
Fumarsäure . . .	0,0464	32,9	tiefbraun
Ölsäure	0,1129	32,1	tief rotbraun
Zimtsäure	0,0592	3,4	tiefbraun

D. Verbrennung der Oxycarbonsäuren.

a) Glykolsäure . .	0,0304	8,9	schwach bräunlich
b) Tartronsäure . .	0,0480	31,7	tiefbraun
Äpfelsäure . . .	0,0536	18,2	tiefrot
Weinsäure . . .	0,0600	22,6	tiefbraun
Citronensäure .	0,0840	18,3	braunrot
Schleimsäure . .	0,0168	wird nicht verbrannt	
aus der aromatischen Reihe:			
Salicylsäure . .	0,0552	—	Spuren von SO_2

E. Verbrennung der Aminosäuren.

Substanz	Abgewogen g	Gefunden SO_2 in % der theoretischen Menge	Anmerkung. Die Lösung nach dem Versuche
Aminoessigsäure . .	0,0300	4,7	
Betain	auch unter Zusatz von Quecksilbersulfat bei 290° entwickelte kein SO_2		
Leucin	0,0525	5,8	
Asparaginsäure . .	0,0532	30,6	braunschwarz
Glutaminsäure . .	0,0528	34,8	braunrot

F. Verbrennung der Kohlenwasserstoffe.

Da bei 200° C der Verbrennungsprozeß der meisten Kohlenwasserstoffe eine Geschwindigkeit gleich Null zeigte, mußten wir höhere Temperaturen verwenden und zwar 290°. Aber auch bei dieser Temperatur ist der Verlauf der Reaktion noch sehr langsam, so daß die Verbrennung nicht zu Ende geführt werden konnte. Wir führen hier die Verbrennungsgeschwindigkeiten einiger Kohlenwasserstoffe an:

Naphtalin. Abgewogen 0,0512 g.

In der Zeit	war die Stundengeschwindigkeit
75 Minuten	4,26
63 „	22,56
20 „	33,90
30 „	30,36
40 „	21,90

Acenaphten. Abgewogen 0,0616 g.

23 Minuten	172,14
4 „	432,00
5 „	328,80
7 „	260,58
11 „	177,24
14 „	115,68
24 „	66,00
31 „	50,28
42 „	37,88
41 „	30,42

Diphenyl. Abgewogen 0,0616 g.

60 Minuten	3,48	
20 „	4,20	
87 „	5,16	usw.

Fluoren. Abgewogen 0,0664 g.

In der Zeit	war die Stundengeschwindigkeit
24 Minuten	117,48
10 „	302,40
9 „	182,64
15 „	104,40
17 „	82,92
30 „	40,80

Anthracen. Abgewogen 0,0712 g.

16 Minuten	97,50
7 „	609,42
5 „	756,00
4 „	579,00
5 „	372,00
7 „	291,18
10 „	180,00
13 „	117,66
20 „	79,20
22 „	68,24
38 „	33,00
40 „	24,30

Phenanthren. Abgewogen 0,0712 g.

20 Minuten	59,10
7 „	215,10
9 „	241,98
6 „	222,00
10 „	168,60
11 „	126,00
11 „	110,16
16 „	90,72
20 „	67,50
36 „	42,18
25 „	24,24

G. Verbrennung der Phenole.

Phenol wird durch Schwefelsäure bei 200° nicht verbrannt, auch unter Zufügen von $HgSO_4$ als Katalysator findet keine Oxydation statt.

Brenzkatechin. Abgewogen 0,0440 g.

In der Zeit		war die Stundengeschwindigkeit
48	Minuten	27,12
8	„	144,00
8	„	170,22
6	„	195,96
10	„	132,00
12	„	109,98
17	„	69,48
43	„	29,40
60	„	13,80

Resorcin. Abgewogen 0,0440 g.

70	Minuten	19,74
18	„	73,98
15	„	77,58
25	„	52,56
32	„	36,00
30	„	19,98
25	„	11,76

Hydrochinon. Abgewogen 0,0440 g.

26	Minuten	56,88
3	„	528,00
4	„	376,50
5	„	270,00
8	„	143,22
20	„	58,20
61	„	23,16
104	„	9,00

Pyrogallol. Abgewogen 0,0504 g.

26	Minuten	65,28
4	„	378,00
5	„	278,40
10	„	131,40
20	„	62,10
45	„	22,50
50	„	8,76

Oxyhydrochinon. Abgewogen 0,0504 g.

In der Zeit	war die Stundengeschwindigkeit
27 Minuten	62,46
8 „	225,72
10 „	165,00
14 „	104,10
27 „	47,28
20 „	25,80
35 „	19,32
36 „	14,64
30 „	8,16

Phloroglucin. Abgewogen 0,0648 g $C_6H_6O_3.2H_2O$.

38 Minuten	33,00
7 „	164,58
15 „	88,98
36 „	37,98
53 „	15,24

α-Naphtol. Abgewogen 0,0576 g.

36 Minuten	44,64
8 „	148,50
13 „	101,04
17 „	67,38
28 „	40,50
60 „	15,36

β-Naphtol. Abgewogen 0,0576 g.

85 Minuten	5,70
17 „	67,86
16 „	84,58
17 „	63,12
20 „	60,60
35 „	28,44
30 „	19,98

H. Verbrennung der Chinone.

Sie wurde bei 280° C durchgeführt.

Benzochinon. Abgewogen 0,0432 g.

16 Minuten	103,68
3 „	708,00
3 „	808,02
3 „	535,98
4 „	414,00
5 „	231,60
10 „	121,20
25 „	48,80
60 „	13,20
45 „	6,00

α-Naphtochinon. Abgewogen 0,0633 g.

In der Zeit	war die Stundengeschwindigkeit
19 Minuten	75,48
4 „	492,90
4 „	694,80
3 „	614,40
4 „	303,00
5 „	282,00
8 „	133,50
14 „	91,26
22 „	54,78
35 „	25,32
36 „	22,62
22 „	13,86

β-Naphtochinon. Abgewogen 0,0633 g.

15 Minuten	76,38
4 „	471,00
4 „	483,00
6 „	315,96
10 „	143,40
13 „	121,86
17 „	78,46
36 „	34,62
45 „	19,86
22 „	13,80

Anthrachinon. Abgewogen 0,0832 g.

20 Minuten	0,0
30 „	16,38
10 „	22,80
15 „	6,78
20 „	4,80
20 „	3,30

Aus unseren Versuchen, welche ausführlich in der Originalarbeit in den Rozpravy České Akademie 1917, XXVI publiziert wurden, können wir folgende Schlüsse ableiten:

1. Aus dem Diagramm der Kohlenhydratverbrennung (vgl. Abb. 1) ist ersichtlich, daß die alkoholischen Zuckerarten leichter verbrannt werden als die korrespondierenden Aldosen, Mannit ausgenommen, welcher uns ein ganz eigentümliches Bild bietet. Er vermindert schon in ganz kleinen Mengen

($^3/_{50\,000}$ Mol.) die Verbrennungsgeschwindigkeit des Kohlenhydrats, ohne daß die Tiefe des eigentlichen Verbrennungsprozesses verändert wird: die Menge des gebildeten Schwefeldioxyds, z. B. bei der Raffinoseverbrennung, ist annähernd dieselbe: 251,1 gegenüber 254,8 mg. Er ist also ein wirk-

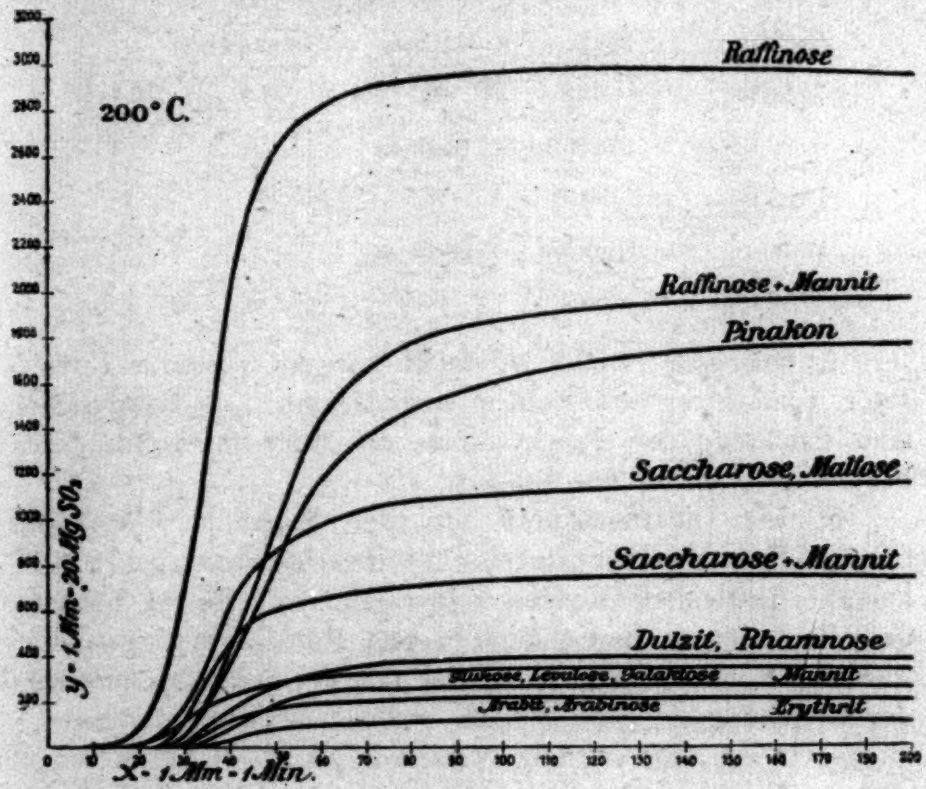


Abb. 1.

licher negativer Katalysator, auch im Medium konzentrierter Schwefelsäure. Bei eigener Verbrennung wird die Geschwindigkeit auch vermindert, so daß Mannit in der Reihe der entsprechenden Zuckerarten eine Ausnahme bildet.

2. Die methylierten Kohlenhydrate werden tiefer verbrannt als die ihnen entsprechenden alkoholischen oder aldehydischen Zuckerarten, welche dieselbe Zahl Kohlenstoffatome besitzen. Je mehr Wasserstoffatome auf ein Kohlenstoffatom gebunden sind, desto mehr Schwefeldioxyd wird gebildet.

3. Bei den isomeren Zuckerarten hat die sterische Konfiguration keinen Einfluß auf die Verbrennung. Die Gesamt-

menge des gebildeten Schwefeldioxyds bei den isomeren Kohlenhydraten differiert praktisch nicht. Di- und Trisaccharide entwickeln, obzwar sie nicht vollständig verbrannt werden, ebensoviel Schwefeldioxyd, wie aus der Summe der Milligramme Schwefeldioxyd ihrer Komponenten, die auch nicht vollständig der Verbrennung unterliegen. Z. B.:

Raffinose	=	Fruktose	+	Glukose	+	Galaktose	
254,8 mg	=	82,2	+	83,7	+	84,9	[= 250,8]
Saccharose	=	Fruktose	+	Glukose			
164,6 mg	=	82,2	+	83,7			[= 165,9]
Maltose	=	Glukose	+	Glukose			
169,6 mg	=	83,7	+	83,7			[= 167,4].

4. Quecksilbersulfat ist nicht nur ein positiver Katalysator, sondern er verursacht in einer Menge $^1/_{10000}$ Gramm-Mol. eine Erhöhung der Gesamtsumme des Schwefeldioxyds, z. B. bei der Saccharose um 9,0%.

5. Die Dicarbonsäuren aus der Fettreihe des Typus $CO_2H.(CH_2)_n.CO_2H$ entwickeln mit Schwefelsäure bei 200° C keine bedeutendere Mengen Schwefeldioxyd. Es ist bekannt, daß diese Säuren in Kohlenoxyd und Kohlendioxyd gespalten werden. Kohlenoxyd kann wieder mit der Schwefelsäure nach der Gleichung

$$CO + H_2SO_4 = CO_2 + SO_2 + H_2O$$

in Reaktion treten. Dieser Umsatz bildet die Quelle der Spuren von SO_2, welche bei Verbrennung der Dicarbonsäuren auftreten.

6. Die ungesättigten Säuren verbrennen sehr leicht, es findet hier zuerst Spaltung an den Orten der Doppelbindungen statt und erst dann werden die mindermolekularen Spaltprodukte zerlegt. Die Fettsäuren (Ölsäure, Fumarsäure) verbrennen weit schneller und tiefer als die aromatischen (Zimtsäure).

7. Die aromatischen Oxysäuren (Salicylsäure) werden bei 200° C durch Schwefelsäure nicht verbrannt. Bei den Dicarbonsäuren (vgl. Abb. 2) der Fettreihe hängt weder die Verbrennungsgeschwindigkeit, noch die Menge des entstandenen

Schwefeldioxyds von der Zahl der Oxygruppen ab, es macht sich hier bei jeder Säure ihre spezielle chemische Struktur geltend. Ähnlich wie bei den Zuckerarten hat sich Mannit

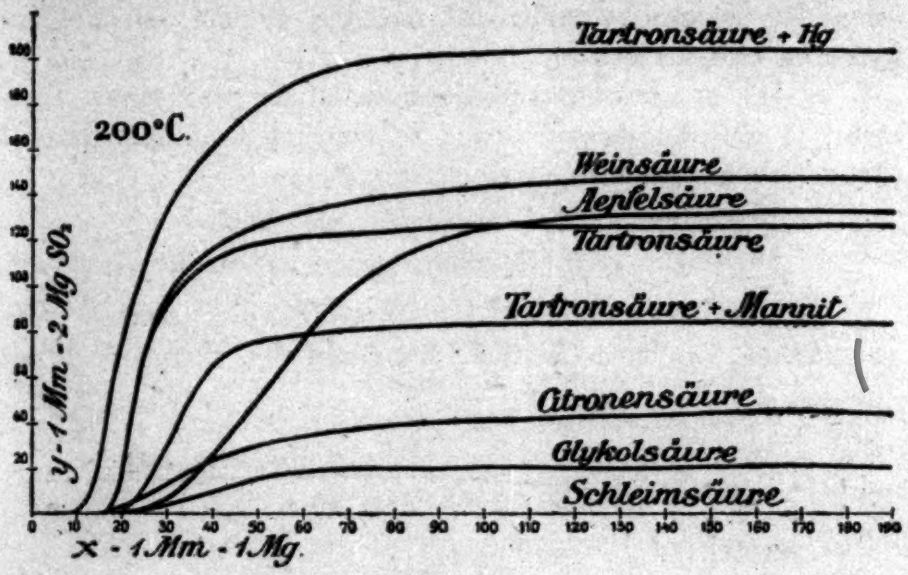


Abb. 2.

als ein negativer Katalysator in wahrstem Sinne gezeigt: er vermindert die Geschwindigkeit der Verbrennung, die Menge des Schwefeldioxyds ist annähernd gleich derselben ohne Katalysator.

Quecksilbersulfat bewirkt hier wieder nicht nur eine Oxydationsbeschleunigung, sondern bildet auch die Ursache einer tieferen Verbrennung.

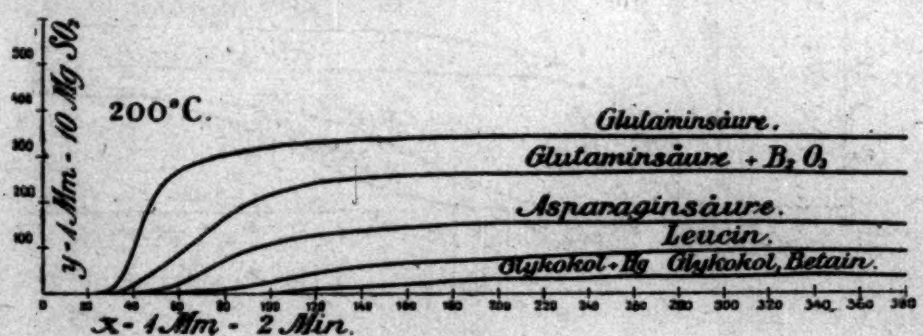


Abb. 3.

8. Aus dem Diagramm der Aminosäureverbrennung (Abb. 3) ist ersichtlich, daß die Menge des gebildeten Schwefeldioxyds

und die Verbrennungsgeschwindigkeit steigt mit dem Molekulargewicht der Aminosäure. Neben dem Mannit zeigt noch Bortrioxyd Eigenschaften eines negativen Katalysators. Die Wirkung des Quecksilbersulfats ist dieselbe wie bei den Kohlenhydraten und Oxysäuren.

9. Die aromatischen Kohlenwasserstoffe verbrennen desto mehr, je mehr kohlenstoffhaltige Nebengruppen an dem Benzolkerne sich finden, also in steigender Reihe

Naphtalin → Acenaphten → Anthracen
Diphenyl → Fluoren → Phenanthren.

10. Das Diagramm der Phenolverbrennung (Abb. 4) zeigt anschaulich, welchen Einfluß die Lage der Oxygruppen an

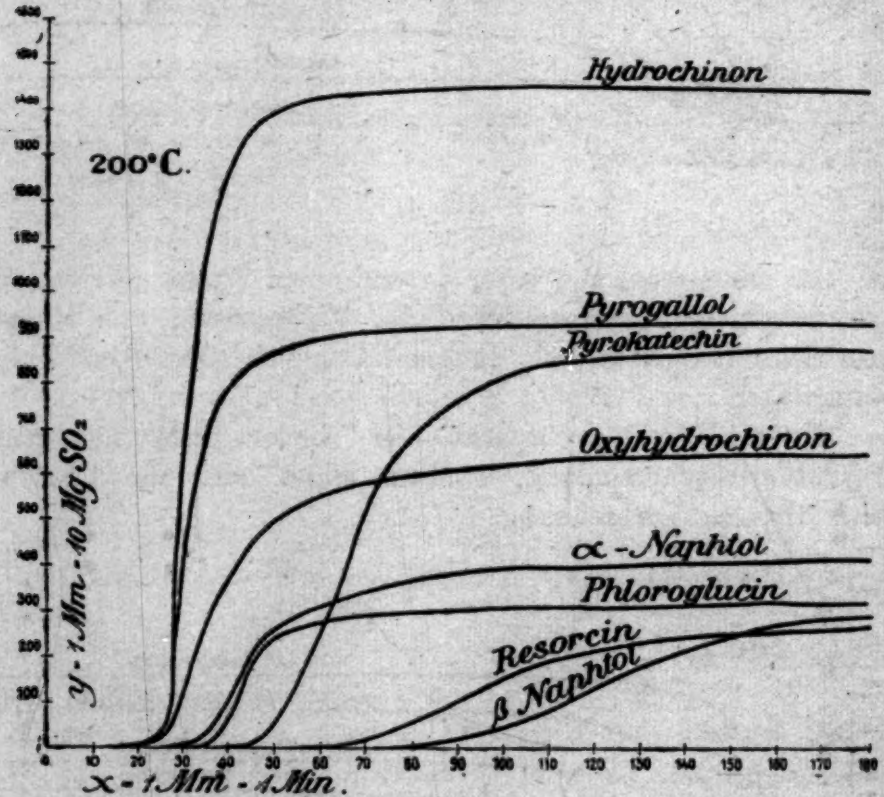
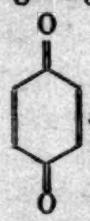


Abb. 4.

dem Benzolkern auf die Oxydation durch Schwefelsäure ausübt. Am schnellsten verbrennen jene Verbindungen, welche die Oxygruppen in Para-Stellung an dem Benzolkern enthalten (Hydrochinon), nach diesen folgt die Ortho-Stellung der Hydr-

oxylgruppen (Brenzkatechin), die kleinste Geschwindigkeit wurde bei den Verbindungen mit Meta-Stellung der Oxygruppen beobachtet. Dieses Verhalten ist ganz analog ihrer Reduktionskraft beim photographischen Entwicklungsprozesse. Trägt der Benzolkern drei Oxygruppen, so verläuft die Verbrennung niemals schon mit einer solchen Geschwindigkeit, als bei zwei Gruppen in derselben gegenseitigen Stellung, doch die eben ausgesprochene Regel bleibt auch dann noch in Geltung. Wir sehen dann Pyrogallol als Kombination zweier Ortholagen, Oxyhydrochinon erscheint dann als kombinierte Ortho- und Metalage, Phloroglucin als Kombination zweier Metalagen. Die Oxygruppe in dem Naphtalinkern verursacht schnellere Verbrennung in der α-Stellung, langsamer geht die Oxydation vor sich, wenn diese Gruppe in der β-Stellung sich befindet.

11. Bei den Chinonen geht die Verbrennung desto schneller vor sich, je geringer die Anzahl nebenseitiger Gruppen ist, die sich an die  -Gruppe anschließen.

Laboratorium d. anorganisch-technologischen Instituts d. böhmischen technischen Hochschule in Prag.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

157. Die Ableitung des Gesetzes der paaren Atomzahlen;

von

Ernst Mohr.

(Eingegangen am 15. Oktober 1918.)

In einem beliebigen Molekül sei

die Anzahl der	einwertigen	Atome	gleich	e,
die „	zweiwertigen	„	„	x,
„ „	dreiwertigen	„	„	d,
„ „	vierwertigen	„	„	v,
„ „	fünfwertigen	„	„	f,
„ „	sechswertigen	„	„	s.

Dann ist die Summe ΣV aller Valenzen dieser Atome

$$\Sigma V = e + 2x + 3d + 4v + 5f + 6s.$$

Bei der Bildung einer einfachen Bindung sättigen sich zwei Valenzen gegenseitig ab. Setzt man nun eine Doppelbindung gleich zwei einfachen und eine dreifache gleich drei einfachen, und setzt man ferner voraus, daß im Molekül keine Valenz unabgesättigt ist, so ist die Summe ΣB aller Bindungen im Molekül

$$\Sigma B = \frac{\Sigma V}{2} = x + 2v + 3s + \frac{e + 3d + 5f}{2}.$$

Da ΣB eine positive, ganze Zahl ist (denn es ist ja eine Anzahl als unteilbar vorausgesetzter Einheiten), und da $x + 2v + 3s$ eine positive, ganze Zahl ist (denn x, v und s sind positive, ganze Zahlen), so muß auch der Quotient $\frac{1}{2}(e + 3d + 5f)$ eine positive, ganze Zahl sein. Da ferner die

Summe $d + 2f$ eine positive, ganze Zahl ist, muß auch die Differenz

$$\tfrac{1}{2}(e + 3d + 5f) - (d + 2f) = \tfrac{1}{2}(e + d + f)$$

eine positive, ganze Zahl, und die Summe $e + d + f$, d. i. die Summe der ein-, drei- und fünfwertigen Atome im Molekül, eine positive, ganze und gerade Zahl sein. Hiermit ist das Gesetz der paaren Atomzahlen bewiesen.

Natürlich kann man diesen Beweis in ganz analoger Weise auch für den Fall erweitern, daß im Molekül sieben- und achtwertige Atome enthalten sind.

Das Gesetz gilt, wie bereits erwähnt, unter der Voraussetzung, daß im Molekül keine Valenz unabgesättigt ist. Auf Substanzen wie Triphenylmethyl, $C_{19}H_{15}$, in deren Molekülen je eine Valenz unabgesättigt ist, darf das Gesetz demnach nicht angewandt werden, es sei denn, daß man das eine Kohlenstoffatom als dreiwertig auffaßt, wodurch in der Formel $C_{19}H_{15}$ die Anzahl der ungeradwertigen Atome gerade wird.

In einigen Theorien der aromatischen Verbindungen kommen zentrische Valenzen vor, die sich gegenseitig in anderer Weise absättigen sollen, als es in der oben gegebenen Ableitung des Gesetzes der paaren Atomzahlen angenommen wird. Ähnliches gilt von den Partialvalenzen, bei denen außerdem noch die Teilbarkeit der Valenz vorausgesetzt wird. Trotzdem gilt das Gesetz der paaren Atomzahlen auch hier, eine Tatsache, die wohl verdiente, in den Definitionen dieser Valenzarten deutlicher als bisher hervorgehoben zu werden.[1])

Das Gesetz der paaren Atomzahlen wird in einigen viel gebrauchten Lehrbüchern der organischen Chemie gar nicht erwähnt. Damit tut man ihm aber schweres Unrecht; denn bei der Ableitung der Formel einer Verbindung aus den Analysenergebnissen spielt dieses Gesetz manchmal eine wichtige Rolle. Zum Beispiel ist die Formel der Bernsteinsäure nicht $C_2H_3O_2$, sondern mindestens $C_4H_6O_4$; Pinakon entsteht aus Aceton nicht nach der Gleichung

$$CH_3 . CO . CH_3 + H = C_3H_7O,$$

sondern nach der etwas komplizierteren:

$$2\,CH_3 . CO . CH_3 + 2H = C_6H_{14}O_2 .$$

[1]) Vgl. Ber. 44, 2785 u. 2971 (1911); dies. Journ. [2] 98, 109 (Fußnote).

Die Anzahl der Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffatome einer Substanz kann man aus den Ergebnissen der Analyse und der Molekulargewichtsbestimmung meist einwandfrei ableiten. Betreffs der Anzahl der Wasserstoffatome herrscht aber infolge der unvermeidlichen Analysenfehler manchmal eine gewisse Unsicherheit; hier gestattet das Gesetz der paaren Atomzahlen, eine oder einige der aus den vorhergehenden Berechnungen sich ergebenden Formeln als unmöglich auszuschließen.

Über die Reduktion der schwefligen Säure durch Schwefelwasserstoff in wäßriger Lösung;

von

Ernst Heinze.

(Eingegangen am 29. Januar 1919.)

Einleitung.

Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf schweflige Säure in wäßriger Lösung spielen sich, wie bekannt, verwickelte, langsam verlaufende Vorgänge ab, die zur Bildung von Schwefel, Wasser, Polythionsäuren und Schwefelsäure führen. Da für gewöhnlich der Schwefel unter den Reaktionsprodukten vorherrscht, hat man angenommen, daß der Hauptvorgang sich nach der Gleichung $2H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O$ vollzieht. Unter bestimmten Bedingungen können jedoch beträchtliche Mengen Polythionsäuren auftreten. Die auf solchem Wege erhaltenen Reaktionslösungen sind zuerst von Wackenroder[1]) genauer untersucht worden, der in ihnen die Pentathionsäure entdeckte. Nach ihm wurden diese Polythionsäurelösungen, die durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf schweflige Säure hervorgegangen waren, als „Wackenrodersche Lösung" bezeichnet. Die Bildungsweise der in ihr enthaltenen Polythionsäuren hat ein besonderes Interesse beansprucht.

Die Literatur enthält als wichtigste Arbeit über diesen Gegenstand die umfangreiche Abhandlung von Debus über die Wackenrodersche Lösung.[2]) Das Hauptgewicht liegt bei dieser Arbeit auf der Ermittlung der günstigsten Bedingungen für die Bildung der Pentathionsäure, deren Existenz von Spring[3]) bestritten worden war. Ferner wird das Verhalten

[1]) Ann. Chem. **60**, 189 (1846).

[2]) Ann. Chem. **244**, 76 (1888).

[3]) Ann. Chem. **199**, 97 (1879); **213**, 329 (1882). Vgl. auch dies. Journ. [2] **20**, 76 (1879); Ann. Chem. **200**, 256 (1880).

der einzelnen Polythionsäuren und ihrer Salze behandelt, jedoch bewegen sich die Untersuchungen nur in qualitativer Richtung. Die daraus abgeleiteten Schlüsse auf die Vorgänge bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf schweflige Säure werden durch zahlreiche Gleichungen dargestellt, wobei die Umkehrbarkeit einzelner Vorgänge eine große Rolle spielt. Nun gehört die Arbeit einer Zeit an, in der die Berücksichtigung des Gesetzes der chemischen Massenwirkung bei der Betrachtung umkehrbarer Vorgänge noch nicht in Gebrauch war. Das mag der Grund sein, warum die aufgestellten Gleichungen vielfach zu Widersprüchen führen. Dies macht sich um so mehr geltend, als genauere Angaben über die Mengenverhältnisse der bei den einzelnen Reaktionen verbrauchten und entstandenen Verbindungen fehlen.

Eine neuere Arbeit von Hertlein[1]), in der die Eigenschaften der Polythionate besonders in physikalisch-chemischer Beziehung untersucht werden, enthält eine Übersicht über die Darstellungsmethoden dieser Verbindungen. Im Anschluß daran werden ihre Bildungsweisen erörtert. Bezüglich der Vorgänge beim Entstehen der Pentathionsäure sind jedoch die von Debus aufgestellten Gleichungen wiedergegeben.

Die vorliegende Arbeit ist ein Versuch, ausgehend von bekannten Mengen Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure, die bei der Reaktion entstandenen Verbindungen, soweit sie als solche zu erfassen sind, quantitativ zu bestimmen, und auf diese Weise einen Einblick in die sich abspielenden Vorgänge zu gewinnen.

Darstellung und Abmessen des Schwefelwasserstoffs und der schwefligen Säure.

Zunächst handelte es sich darum, genau bekannte Mengen reinen H_2S und SO_2 zur Reaktion zu bringen. Wegen der Veränderlichkeit des Schwefelwasserstoffwassers und der wäßrigen schwefligen Säure erwies sich das Arbeiten mit diesen Lösungen als umständlich und ungenau. Es wurden deshalb die Gase gasvolumetrisch abgemessen.

[1]) Z. physik. Chem. 19, 287 (1896).

Es wurden zwei Gaspipetten berechnet, von denen die eine $^1/_{100}$ Gr.-Mol. H_2S, die andere $^1/_{200}$ Gr.-Mol. SO_2 ohne weiteres abzumessen und zu entnehmen gestattete. Die Anordnung der Pipetten, die Gewinnung von reinem H_2S und SO_2, sowie die Art und Weise, wie die Gase zur Reaktion gebracht wurden, ist aus Abb. 1 ersichtlich.

Die Eisenflasche *A* enthält flüssige SO_2. Die verflüssigte SO_2 stammte aus der Zinkhütte Lipine. Sie wird nach dem dort üblichen Verfahren so gewonnen, daß aus den Röstgasen die schweflige Säure mit Wasser herausabsorbiert und durch Erhitzen als hochprozentiges Gas wieder freigemacht wird. Sie wird getrocknet und kondensiert. Durch Absiedenlassen erhält man sehr reine schweflige Säure. *B* ist ein Dreiwegstück, dessen offenes Ende unter Quecksilber mündet, und das lediglich als Sicherheitsventil dient. *C* ist ein Liebigsches Kugelrohr mit gesättigter wäßriger schwefliger Säure zur Sättigung der durchströmenden SO_2 mit Wasserdampf. Die Rohrverbindungen liegen, wie alle übrigen am Apparat, unter Quecksilber. Das Gas tritt durch den Zweiwegehahn *D* in die SO_2-Pipette *F* ein, die sich in einem Wasserbade von konstanter Temperatur von 20° C befindet. Der untere röhrenförmige Fortsatz der Pipette trägt eine Teilung, die durch eine Tabelle in Beziehung zum Barometerstand gesetzt wird. Während die eintretende SO_2 das als Sperrflüssigkeit dienende Quecksilber verdrängt, senkt man das Niveaugefäß *H*, bis der Quecksilbermeniskus auf den dem augenblicklichen Barometerstand entsprechenden Teilstrich steht, schließt den Hahn *G*, gibt etwas Überdruck und läßt durch Umstellen des Zweiweghahnes *D* mit der Atmosphäre kommunizieren. Der über dem Quecksilber in der Pipette befindliche Raum ist nunmehr so bemessen, daß er bei der konstanten Temperatur von +20° C und dem augenblicklichen Atmosphärendruck $^1/_{200}$ Gr.-Mol. SO_2 mit Wasserdampf von 20° C gesättigt enthält. Um sicher zu sein, daß die schweflige Säure mit Wasserdampf gesättigt ist, trägt man dafür Sorge, daß die Wandung der Pipette immer mit etwas Wasser benetzt ist. Durch die Kapillare *E* entnimmt man die abgemessene Menge SO_2.

Der Schwefelwasserstoff wird entwickelt aus einer konzentrierten NaHS-Lösung, in der Woulfschen Flasche *K*, durch

Zufließenlassen von ca. 50 prozent. H_2SO_4 aus dem Tropftrichter *J*. *L* ist ein als Sicherheitsventil dienender Rohransatz, der in einem Gefäß mit Quecksilber mündet, das in einem Becherglas mit Natronlauge steht. *M* ist ein Wattefilter. *N* ist ein für gewöhnlich mit Quecksilber verschlossener Rohransatz. Durch ihn wird bei Inbetriebsetzung des Apparats der Gasraum der Woulfschen Flasche leergepumpt, um schneller reinen H_2S zu bekommen. Durch den Zweiweg-

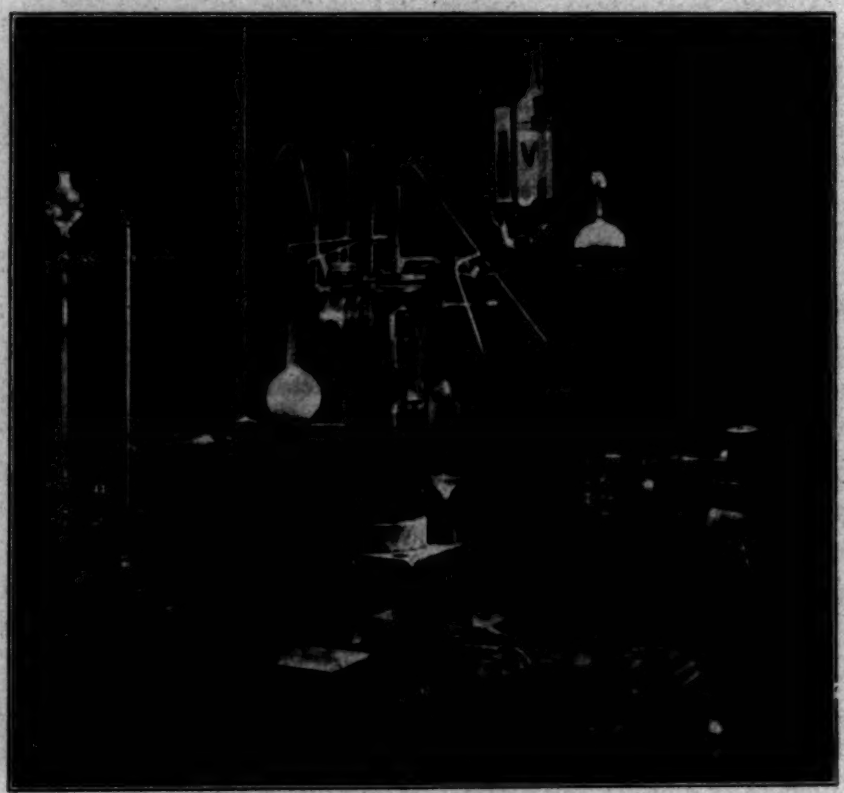


Abb. 1.

hahn *O* tritt das Gas in die H_2S-Pipette *Q* ein, die sich mit der SO_2-Pipette im gleichen Wasserbad von 20° C befindet. Als Sperrflüssigkeit dient gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser von 20° C. Es wird beim Eintritt des Gases in die Pipette durch ein am Boden des Wasserbades befindliches Verbindungsrohr mit dem Hahn *R* in das Gefäß *T* verdrängt. Der in *T* befindliche H_2S tritt dabei nach *U* über, und die äußere Sperrflüssigkeit (Schwefelwasserstoffwasser) aus *U* in das Niveau-

gefäß *V*. An diesem ist ein Péligotrohr mit Natronlauge angebracht, um austretenden H_2S zu absorbieren. Durch diese Anordnung wird die mit dem abgemessenen H_2S in Berührung kommende Sperrflüssigkeit auf konstanter Temperatur gehalten und bleibt immer mit H_2S gesättigt. Durch die geringe Nachentwicklung wird der Schwefelwasserstoff in *U* dauernd von selbst erneuert. Der Schwefelwasserstoff wird auf dieselbe Weise abgemessen wie die schweflige Säure; die Pipette ist für $^1/_{100}$ Gr.-Mol. H_2S berechnet. Der Hahn *R* entspricht seinem Zwecke nach dem Hahne *G*, er wird durch die Verlängerung *S* gestellt.

Das Wasserbad kann durch die Kühlschlange *X* auf 20° C abgekühlt und durch Einblasen von Luft durch *Y* durchmischt werden.

Während des Füllens und Leerens der Pipetten sorgt man durch entsprechendes Nachfolgen mit den Niveaugefäßen, daß die Gase in den Pipetten annähernd Atmosphärendruck behalten.

Die Abb. 1 zeigt nebenbei die für das Zusammenbringen von H_2S und SO_2 ausschließlich benutzte Versuchsanordnung. *Z* ist ein Rundkolben aus Resistenzglas mit verhältnismäßig engem Hals von 250 ccm Inhalt. Er ist verschlossen mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen, durch den eine Kapillare bis auf den Boden und ein schwaches Rohr bis unter den Stopfen führt. Kapillare und Rohr sind mit Gummischlauch und Glasstopfen bzw. Quetschhahn verschlossen. Der Kolben wird mit einer bestimmten Menge Wasser beschickt und durch Auskochen an der Wasserstrahlluftpumpe luftfrei gemacht. In so vorbereiteten Kolben fand die Einwirkung der beiden Gase aufeinander unter weitgehendem Ausschluß von Luft statt. Auf der Abbildung ist der Kolben *Z* an die Kapillare *P* der H_2S-Pipette angeschlossen. Nach Öffnen des Quetschhahnes kann durch Einregulieren des Hahnes *O* der Schwefelwasserstoff mit einer bestimmten Geschwindigkeit zur SO_2-Lösung im Kolben hinzugefügt werden.

Die Abweichungen der den Pipetten tatsächlich entnommenen Gasmengen von den berechneten betragen im Maximum für H_2S $\pm 0{,}5\,\%$, für SO_2 $\pm 0{,}3\,\%$.

Vorversuche.

Das zu erwartende langsame Fortschreiten der Reaktion nach dem Zusammentreten von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure müßte sich in einem langsamen Verbrauch dieser beiden Verbindungen äußern. Um zunächst einen Überblick zu gewinnen, in welchem Maße H_2S und SO_2 bei der Reaktion verbraucht werden, wurden nach der Gleichung $2H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O$ jedesmal $^1/_{100}$ Gr.-Mol. H_2S und $^1/_{200}$ Gr.-Mol. SO_2 unter verschiedenen Bedingungen (vgl. Tabelle 1) zusammengebracht, und nach bestimmten Zeiten der Jodverbrauch der gesamten Reaktionsflüssigkeit ermittelt. Bei diesen Bestimmungen wurde der Kolben wie bei der Gasentnahme an den Hahn der Bürette mit der Jodlösung angeschlossen, durch Öffnen des Quetschhahns Jodlösung eingesaugt und nach dem Öffnen des Kolbens mit Thiosulfat zurücktitriert. Die in Tabelle 1 zusammengestellten Werte bedeuten Kubikzentimeter $^1/_{10}$-n-Jodlösung. $^1/_{100}$ Gr.-Mol. H_2S + $^1/_{200}$ Gr.-Mol. SO_2 würden vor der Reaktion 300 ccm $^1/_{10}$-n-Jodlösung verbraucht haben. Wie aus späteren Versuchen hervorgehen wird, trägt den Hauptanteil am Jodverbrauch der Schwefelwasserstoff.

Tabelle 1.

Titriert nach Stunden	SO_2 zugefügt zu H_2S		H_2S zugefügt zu SO_2	
	in $^1/_2$ Stunde	in $^1/_2$ Minute	in $^1/_2$ Minute	in $^1/_2$ Stunde
	Temperatur beim Hinzufügen und Stehenlassen: 20° C			
$^1/_2$	c) 9,0 d) 11,7		n) 20,8	33,8 37,4
2	e) 8,5 f) 8,2	i) 14,6 k) 12,6	o) 21,7 p) 20,0	29,6 32,1
16	g) 6,8 h) 6,3	l) 11,7 m) 12,2	15,8 14,2	19,6
48				11,7 12,7
	Temperatur beim Hinzufügen und Stehenlassen: 50° C			
$^1/_2$	5,3			31,4 32,8
2	5,2			15,8
	Temperatur beim Hinzufügen und Stehenlassen: 0° C			
$^1/_2$	a) 18,5			q) 69,3
2	b) 16,8			r) 37,3
	Temp. beim Hinzufügen: 50° C, beim Stehenlassen: 0° C			
$^1/_2$				21,9 25,4
2				18,9

Bei keinem Versuch ist der Vorgang vollständig nach der Gleichung $2\,H_2S + SO_2 = 3\,S + 2\,H_2O$ verlaufen. Jedoch scheinen die Lösungen sämtlich dem gleichen Endzustand zuzustreben. In den Werten prägt sich der Einfluß der Massenwirkung stark aus: Die Hauptmengen des Schwefelwasserstoffs und der schwefligen Säure werden zu Beginn sehr schnell verbraucht, je geringer aber ihre Konzentration wird, um so langsamer reagieren sie. Bezüglich der Geschwindigkeit, mit der sie verbraucht werden, ergeben sich zwischen den Lösungen, bei denen die schweflige Säure zum Schwefelwasserstoff zugefügt wurde und den auf dem umgekehrten Wege erhaltenen wesentliche Unterschiede. Da man beobachten kann, daß Schwefelabscheidung dort besonders leicht eintritt, wo eine hohe H_2S-Konzentration herrscht, würde folgende Annahme den Versuchsergebnissen entsprechen:

Es bildet sich bei der Einwirkung von H_2S auf SO_2 eine Verbindung, die unter Abscheidung von Schwefel zerfällt, und deren Bildung durch überschüssigen Schwefelwasserstoff begünstigt wird. Durch einen Überschuß von SO_2 wird die Verbindung in eine andere übergeführt, auf die H_2S nur langsam einwirkt.

Die Frage, ob neben H_2S noch SO_2 in der Reaktionslösung vorhanden ist, wurde durch folgenden Versuch beantwortet:

Zu einer Lösung von $^1/_{200}$ Gr.-Mol. SO_2 in 100 ccm Wasser wurde bei 50° C im Laufe von $^1/_2$ Stunde $^1/_{100}$ Gr.-Mol. H_2S unter öfterem Umschütteln zugefügt. Das erste Zehntel des Schwefelwasserstoffs kann man einleiten, ohne daß Schwefelabscheidung sichtbar wird. Diese beginnt an einer benetzten Stelle an der Wandung über der Flüssigkeit, dann erst teilt sich die Trübung durch abgeschiedenen Schwefel auch der übrigen Lösung mit. Wenn aller Schwefelwasserstoff zugefügt ist, hat man eine weiße, milchige Flüssigkeit, die unverändert durch das Filter läuft. Nebenbei ist noch eine geringe Menge körnigen hellgelben Schwefels entstanden. Die Reaktionslösung wurde unter öfterem Schütteln $^1/_2$ Stunde auf 50° C gehalten, worauf der noch nicht verbrauchte Schwefelwasserstoff auf folgende Weise aus der Lösung entfernt wurde:

Der Kolben mit der Reaktionslösung wurde durch ein Verbindungsrohr an einen zweiten Rundkolben angeschlossen,

der eine Lösung von 1 g $3CdSO_4.8H_2O$ in 35 ccm Wasser enthielt. Nachdem dieser nebst Verbindungsrohr durch Siedenlassen an der Wasserstrahlluftpumpe luftfrei gemacht war, wurde der zwischen beiden Kolben liegende Quetschhahn geöffnet. Mit den aus der auf 50° C gehaltenen Reaktionslösung abdestillierenden Wasserdämpfen ging der Schwefelwasserstoff nach dem gekühlten Kolben mit der Cadmiumsulfatlösung über und wurde dort absorbiert. Nach 15 Minuten war in keinem der beiden Kolben durch Geruch H_2S mehr nachweisbar. Das Cadmiumsulfid wurde abfiltriert und samt Filter mit ca. 50 ccm Wasser in einen Kolben gebracht, der durch Auskochen an der Luftpumpe luftfrei gemacht wurde. Das Cadmiumsulfid wurde durch Zufügen von 10 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst und der Schwefelwasserstoff durch Zutretenlassen von überschüssiger Jodlösung unter Luftabschluß und Zurücktitrieren mit Thiosulfat bestimmt. Es wurden verbraucht 27,2 ccm $^1/_{10}$-n-Jodlösung.

Die vom Cadmiumsulfid abfiltrierte Lösung mußte, falls neben dem Schwefelwasserstoff noch schweflige Säure in der Reaktionslösung vorhanden war, diese zum Teil enthalten. In dem Kolben mit dem Filtrat zeigte Bleipapier auch nach $^1/_2$ Stunde keine Spur Schwefelwasserstoff an. Durch Geruch war keine schweflige Säure festzustellen, wohl aber durch KJO_3-Stärkepapier, das sich nach 3 Minuten bläute. Das Filtrat verbrauchte 0,57 ccm $^1/_{10}$-n-Jodlösung. Das verwendete Cadmiumsulfat war frei von Jodverbrauch. Ein Parallelversuch ergab, daß sich ein Streifen KJO_3-Stärkepapier über einer SO_2-Lösung gleicher Konzentration, die ebenfalls geruchlos ist, nach derselben Zeit bläut.

Demnach können in der Reaktionslösung Schwefelwasserstoff und schweflige Säure in geringen Konzentrationen längere Zeit nebeneinander bestehen.[1])

[1]) In geringen Konzentrationen reagieren die beiden Verbindungen eben langsam. Statt dessen führt Debus diese Erscheinung auf den kolloidalen Schwefel zurück. Er gibt zur Erklärung an, daß erstens die „Bewegungen von Gasmolekülen in solchen gummiartigen Flüssigkeiten" verzögert sind, und daß sich zweitens bei Gegenwart von kolloidalem Schwefel eine „schwache" Verbindung $S + SO_2 = S_2O_2$ bildete, auf die H_2S nur langsam einwirkte. — Wie später gezeigt werden kann, verhält sich der kolloidale Schwefel völlig indifferent.

Zum Nachweis, daß sich Polythionsäuren gebildet haben, wurde die von Schwefelwasserstoff befreite Lösung in drei gleiche Teile geteilt: Im ersten wurde durch Titrieren mit Natronlauge und Phenolphtalein als Indikator die Acidität bestimmt. Es wurden verbraucht 9,77 ccm $^1/_{10}$-n-NaOH-Lösung, bezogen auf die Gesamtmenge. Im zweiten wurde der Jodverbrauch festgestellt, der, bezogen auf die Gesamtmenge, 3,60 ccm $^1/_{10}$-n-Jodlösung betrug. Er rührt in der Hauptsache von schwefliger Säure her. Die Polythionsäuren werden durch Jod nicht oxydiert. Der dritte Teil wurde in einen mit einem gekühlten Péligotrohr verbundenen Kolben gebracht und zu $^1/_3$ abdestilliert. Bei einer reinen SO_2-Lösung würde dabei die schweflige Säure vollständig übergehen. Das Destillat, das nach schwefliger Säure roch und beträchtliche Mengen Schwefel enthielt, verbrauchte 4,26 ccm, der Rückstand 1,32 ccm $^1/_{10}$-n-Jodlösung. Dieses Verhalten, beim Erhitzen schweflige Säure und Schwefel abzuspalten, ist für die Polythionsäuren charakteristisch. Man erhält folgende Übersicht:

Es wurden verbraucht an $^1/_{10}$-n-Jodlösung:

27,2 ccm	durch H_2S,
0,57 „	durch die mit H_2S übergegangene SO_2,
3,60 „	durch die in der Reaktionslösung verbliebene SO_2 oder andere Jod verbrauchende Verbindungen.
31,4 ccm	Gesamtjodverbrauch.

Zwei Bestimmungen des Gesamtjodverbrauchs unter gleichen Bedingungen hatten ergeben (vgl. Tab. 1): 31,4 und 32,8 ccm. Trotz dieser Übereinstimmung hat man nicht die Sicherheit, daß sich beim Entfernen bzw. Oxydieren des Schwefelwasserstoffs keine Veränderungen in der Lösung vollzogen haben. (Vgl. folgenden Abschnitt.) Die Werte für H_2S und SO_2 sind daher nur als Höchstwerte aufzufassen. Von den angewandten Mengen H_2S und SO_2 waren unter den angegebenen Versuchsbedingungen noch vorhanden:

$< 0{,}00136$ Gr.-Mol. H_2S = 13,6 %
$< 0{,}00018$ „ SO_2 = 3,6 „ .

Aus dem Rest war entstanden neben H_2O und S 0,0003 Grammäquivalente Polythionsäuren, wie man aus der Acidität der Lösung schließen kann.

Die Methode ist nicht anwendbar auf Reaktionslösungen, die eine niedrigere Temperatur als 50° C haben, weil dann der Schwefelwasserstoff zu langsam zu entfernen ist.

Diese Beschränkung, vor allem aber eine im folgenden beschriebene Erscheinung zwang dazu, von einer weiteren Untersuchung in dieser Richtung Abstand zu nehmen.

Beobachtung eines umkehrbaren Vorgangs.

Bei bestimmten Reaktionslösungen verschwand nach beendetem Titrieren die blaue Färbung der Jodstärke, und die Lösung roch wieder nach H_2S und SO_2. Die Zahlen des Gesamtjodverbrauchs der Lösungen, bei denen dies der Fall war, sind in der Tabelle 1 mit den Buchstaben a) bis r) bezeichnet. Während bei diesen Lösungen schon nach mehreren Minuten beträchtliche Mengen Jodlösung erneut verbraucht wurden, blieb bei den übrigen das Blau der Jodstärke während mehrerer Stunden erhalten, oder verblaßte höchstens mehr oder weniger stark. Die Ursache für das Auftreten von H_2S und SO_2 kann also nicht darin zu suchen sein, daß der kolloidale Schwefel die Gase adsorbiert und nachträglich wieder freigibt, denn die übrigen Reaktionslösungen enthielten neben dem Schwefelwasserstoff und der schwefligen Säure denselben kolloidalen Schwefel.

Bei einigen Lösungen wurden die nach einer bestimmten Zeit zurückgebildeten Mengen H_2S und SO_2 durch ein zweites bzw. drittes Titrieren mit Jodlösung bestimmt, wobei sich jedesmal die Erscheinung wiederholte. Es wurde dabei in der Weise verfahren, daß die Kolben sofort nach dem ersten Titrieren verschlossen und evakuiert wurden, um Verdampfungsverluste und Oxydation an der Luft zu vermeiden. Die Bestimmungen sind in der nachstehenden Tabelle 2 wiedergegeben in Kubikzentimetern $^1/_{10}$-n-Jodlösung.

Wie aus der Tabelle 1 hervorgeht, tritt die Rückbildung von H_2S und SO_2 vor allem bei den Reaktionslösungen ein, bei deren Bildung der Schwefelwasserstoff der schwefligen Säure gegenüber dauernd im Überschuß war. Die einzige Ausnahme davon bildet die Lösung r), die bei 0° C erhalten wurde. Damit im Einklang

Tabelle 2.

Versuchsbedingungen		Erstes Titrieren nach Stunden	Lösung	Verbrauch beim ersten Titrieren	Erneuter Verbrauch nach 2 Stunden	Erneuter Verbrauch nach weiteren 16 Stunden
SO_2 zugefügt zu H_2S in $^1/_2$ Stunde	bei 0°	$^1/_2$	a)	18,5	1,00	
		2	b)	16,8	0,48	
	bei 20°	$^1/_2$	c)	9,0	0,86	
			d)	11,7	1,04	0,55
		2	e)	8,5	1,14	0,77
			f)	8,2	1,18	
		16	g)	6,8	0,24	
			h)	6,3	0,17	0,13

unterbleibt die Rückbildung bei den Lösungen, die zwar bei Überschuß von H_2S, aber bei 50° C entstanden sind.

Ein Überschuß von H_2S begünstigt, wie oben festgestellt wurde, die Bildung des Körpers, der die Abscheidung von Schwefel bewirkt. Gleichzeitig bedingt er jene Eigenart der Reaktionslösung, nach Oxydation mit Jodlösung H_2S und SO_2 zurückzubilden. Man darf daher die Rückbildung von H_2S und SO_2 mit der Anwesenheit dieser Schwefel abscheidenden, durch Jod nicht oxydierbaren, unbekannten Verbindung in Zusammenhang bringen. Man kann annehmen, daß bei der Einwirkung von H_2S auf SO_2 sich ein oder mehrere Gleichgewichte ausbilden, auf deren einer Seite H_2S und SO_2, auf deren anderer Seite die unbekannte Verbindung neben anderen Komponenten wirkt. Entfernt man durch Oxydation mit Jodlösung H_2S und SO_2, so müssen, wie beobachtet, beide Verbindungen sich von neuem bilden.

Einen Aufschluß darüber, welche Körper sich an den Gleichgewichten beteiligen, ob außer H_2S und SO_2 noch andere Verbindungen auftreten, hat man zunächst nicht. Es ist nicht einmal möglich, durch Bestimmung der bei der rückwärts verlaufenden Reaktion auftretenden Mengen H_2S und SO_2 einen Schluß auf die Zusammensetzung der unbekannten Verbindung zu ziehen, da es unbekannt bleibt, in welchen Umfange der zurückgebildete Schwefelwasserstoff und die schweflige

Säure miteinander reagiert haben, bevor sie zur Bestimmung gelangen.

Im folgenden wurde versucht, einen weiteren Einblick in das Gleichgewicht zu gewinnen.

Weitere Versuche über das beobachtete Gleichgewicht.

Wäre das Gleichgewicht auf der einen Seite allein bestimmt durch das Produkt $k\ (c_{H_2S} \times c_{H_2SO_3})$, so müßte man folgendes beobachten können: Erniedrigt man den Wert c_{H_2S}, und hält ihn dauernd sehr klein, etwa dadurch, daß man zur Reaktionslösung Cadmiumsulfat zufügt, so muß der Wert $c_{H_2SO_3}$ ansteigen, es muß also H_2SO_3 und damit SO_2 zurückgebildet werden.

Die bei diesem Versuch vorzunehmenden SO_2-Bestimmungen konnten nun nicht in der Weise erfolgen, daß man nach Ausfällen des Schwefelwasserstoffs durch Cadmiumsulfat die schweflige Säure mit Jodlösung titrierte. Es zeigte sich, daß Jodlösung das frisch gefällte Cadmiumsulfid mitoxydiert, auch wenn die H-Ionenkonzentration durch Zusatz von Natriumacetat erniedrigt wird. Ein Abfiltrieren des Cadmiumsulfids ist nicht angängig, weil dabei zu viel Zeit verloren geht. Auch wäre ein Titrieren mit Jodlösung schon deshalb unzulässig, weil damit zu rechnen ist, daß sich in der Reaktionslösung außer der schwefligen Säure noch andere Verbindungen befinden, die Jodlösung reduzieren, und die durch Verschiebung des Gleichgewichts ihre Konzentration ändern können.

Methode zur SO_2-Bestimmung.

Um die erwähnten Schwierigkeiten zu umgehen, wurde zur Bestimmung der schwefligen Säure eine Methode angewendet, die darin besteht, daß eine bestimmte Menge Luft durch die SO_2-haltige Lösung geleitet und die dabei mitgeführte SO_2-Menge bestimmt wird. Von dieser kann man dann auf die in der Lösung vorhandene SO_2-Konzentration, und bei konstantem Flüssigkeitsvolumen auf die absolute SO_2-Menge schließen.

In einer wäßrigen SO_2-Lösung bestehen die Gleichgewichte:

$$SO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2SO_3$$
$$H_2SO_3 \rightleftarrows HSO_3^- + H^+$$
$$HSO_3^- \rightleftarrows SO_3^{--} + H^+.$$

Durch die Methode wird nur die Konzentration an SO_2 bestimmt, die, wie aus den Gleichungen hervorgeht, abhängig ist von der H-Ionenkonzentration. Da jedoch die durch Anwesenheit der Polythionsäuren bedingte H-Ionenkonzentration in den Reaktionslösungen nicht bekannt ist, verfährt man in der Weise, daß man durch Zusatz einer stark dissoziierten Säure das SO_2-H_2O-Gleichgewicht so weit verschiebt, daß von den Formen der schwefligen Säure praktisch nur SO_2 in der zu bestimmenden Lösung vorhanden ist. Fügt man zu gleichen Volumen $^1/_{10}$-n- und $^1/_{20}$-n-H_2SO_4 die gleiche Menge SO_2, so liegt der Unterschied der durch den gleichen Luftstrom aus diesen Lösungen mitgeführten SO_2-Mengen nur wenig außerhalb der Fehlergrenze der Methode. Setzt man daher so viel H_2SO_4 zur Reaktionslösung, daß sie, bezogen auf H_2SO_4, $^1/_{10}$-normal ist, so wird die durch die Polythionsäuren erhöhte H-Ionenkonzentration belanglos. Die aus den Reaktionslösungen durch einen Luftstrom mitgeführten SO_2-Mengen sind dann vergleichbar mit den Mengen, die unter gleichen Verhältnissen aus Lösungen von SO_2 in $^1/_{10}$-n-H_2SO_4 mitgeführt werden.

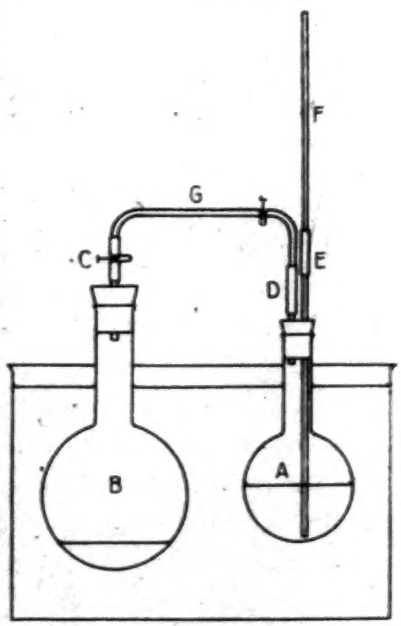


Abb. 2.

Zur Ausführung der Methode wurde die aus Abb. 2 ersichtliche Anordnung benutzt. In einem Wasserbad von konstanter Temperatur von 20° C befindet sich der Kolben *A* mit der Reaktionslösung, daneben ein Rundkolben *B* von 500 ccm Inhalt, beschickt mit 100 ccm Wasser. *B* ist an der Wasserstrahlluftpumpe evakuiert und durch den Quetschhahn *C* verschlossen. Zur Reaktionslösung, deren Volumen immer 130 ccm beträgt, ist vorher aus einer Pipette, die auf *D* aufgesetzt wird, eine Mischung von 7 ccm n-$CdSO_4$-Lösung + 13 ccm n-H_2SO_4 hinzugefügt worden. *A* wird dann mit *B* durch das Rohr *G* verbunden. Nach Öffnen des Quetschhahns *C* tritt durch die Reaktionslösung ein Luftstrom, bis in *B* kein Unterdruck mehr

herrscht. Um den anfangs heftigen Luftstrom zu mäßigen, ist auf *E* eine Kapillare *F* aufgesetzt, die $1^1/_2$ Minuten nach Öffnen von *C* entfernt wird. Die übergeführte schweflige Säure, die sich zum größten Teil in dem Wasser in *B* löst, wird, sobald sich in *B* Atmosphärendruck eingestellt hat, bestimmt.

Zunächst wurde an bekannten SO_2-Lösungen das Verhältnis von der ursprünglich vorhandenen zu der übergeführten SO_2-Menge bestimmt. Der Kolben *A* wurde jedesmal mit 150 ccm $^1/_{10}$-n-H_2SO_4 beschickt, und darin verschiedene Mengen SO_2 gelöst. Es wurde dann in der beschriebenen Weise Luft durchgeleitet. Die übergeführte schweflige Säure wurde in *B* durch Titrieren mit $^1/_{100}$-n-Jodlösung, die in *A* zurückgebliebene schweflige Säure mit $^1/_{10}$-n-Jodlösung bestimmt. Die Werte sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

Nach *B* übergeführt ccm $^1/_{100}$-n-J.	In *A* zurückgeblieben ccm $^1/_{10}$-n-J.	Verhältnis von ursprünglich vorhandener zu übergeführter SO_2
0,95	0,88	100 : 9,7
1,53	1,32	: 10,4
1,73	1,54	: 10,1
2,37	2,15	: 9,9
2,42	2,20	: 9,9
2,48	2,20	: 10,1
6,21	5,85	: 9,6

Bei Benutzung immer derselben Anordnung ist also die in *B* gefundene Menge SO_2 mit 10 zu multiplizieren, um den Wert für die in *A* vor Beginn des Luftdurchleitens vorhandene SO_2-Menge zu erhalten.

Inwieweit nicht eingehaltene Versuchsbedingungen von Einfluß sind, zeigen die folgenden Werte:

	Nach *B* übergeführt ccm $^1/_{100}$-n-J.	In *A* zurückgeblieben ccm $^1/_{10}$-n-J.	Verhältnis von ursprüngl. vorhand. zu übergeführter SO_2
Kapillare *F* statt nach $1^1/_2$ Min., nach 1 Min. entfernt	1,70	1,61	100 : 9,6
	2,87	2,78	: 9,4
	4,99	4,73	: 9,5

	Nach *B* übergeführt ccm $^1/_{100}$-n-J.	In *A* zurückgeblieben ccm $^1/_{10}$-n-J.	Verhältnis von ursprüngl. vorhand. zu übergeführter SO_2
Kapillare *E* in *A* statt 3 mm, 13 mm über dem Boden endend	3,01	2,65	100 : 10,2
	5,66	5,48	: 9,4
Temperatur statt + 20° C	2,72	2,58	100 : 9,6
+ 18° C	3,67	3,51	: 9,5
SO_2 statt in $^1/_{10}$-n-H_2SO_4,	1,88	1,99	100 : 8,7
in $^1/_{20}$-n-H_2SO_4 gelöst	2,86	3,09	: 8,5

Cadmiumsulfat, der Lösung von SO_2 in $^1/_{10}$-n-H_2SO_4 zugefügt, ist ohne Einfluß auf die übergeführte Menge SO_2:

Nach *B* übergeführt ccm $^1/_{100}$-n J.	In *A* zurückgeblieben ccm $^1/_{10}$-n-J.	Verhältnis von ursprünglich vorhandener zu übergeführter SO_2
2,81	2,66	100 : 9.6
3,40	3,20	: 9,6

Ferner wurde untersucht, ob das Gleichgewicht

$$CdSO_4 + H_2S \rightleftarrows H_2SO_4 + CdS$$

bei einer H-Ionenkonzentration, die der $^1/_{10}$-n-H_2SO_4 entspricht, genügend weit nach rechts verschoben ist, so daß kein Schwefelwasserstoff mit dem Luftstrom übergeführt wird. 150 ccm $^1/_{10}$-n-H_2SO_4, worin 1 g $3CdSO_4.8H_2O$ gelöst war, wurde mit einer geringen Menge H_2S versetzt, eine Minute kräftig geschüttelt und in der angegebenen Weise Luft durchgeleitet. In *B* war ein deutlicher, aber sehr geringer Jodverbrauch von 0,05 ccm $^1/_{100}$-n-Jodlösung festzustellen. Bei einem Parallelversuch zeigte ein in den Kolben *A* gebrachter Streifen Bleipapier nach 2 Minuten beginnende Bräunung. Die übergeführten Mengen H_2S sind also völlig belanglos.

Schließlich wurde noch festgestellt, daß CdS bei der benutzten H-Ionenkonzentration auf SO_2 nicht einwirkt. In 250 ccm $^1/_{10}$-n-H_2SO_4 wurde eine geringe Menge SO_2 gelöst. Es wurden zweimal je 100 ccm abpipettiert, der eine Teil (I) mit 50 ccm einer frisch bereiteten CdS-Suspension in $^1/_{10}$-n-H_2SO_4, der andere Teil (II) mit 50 ccm $^1/_{10}$-n-H_2SO_4 versetzt

und bei beiden die mit dem Luftstrom nach *B* übergeführten SO_2-Mengen bestimmt.

	SO_2 in *B* ccm $^1/_{100}$-n-J	
	I.	II.
Unmittelbar nach Herstellung der Lösungen	0,79	0,82
Dieselben Lösungen nach $^1/_2$ Stunde Stehen	0,73	0,72
Dieselben Lösungen nach 1 Stunde . . .	0,63	0,65

Die eben angegebene Methode zur SO_2-Bestimmung hat den Vorteil einer physikalischen Methode: sie ermöglicht die Bestimmung eines Körpers, ohne gleichzeitig dessen Konzentration wesentlich zu ändern. Ihr Nachteil ist ihre geringe Genauigkeit von ungefähr $\pm 5\,\%$. Trotzdem genügte sie, um in den Reaktionslösungen den Anstieg der schwefligen Säure nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs nachzuweisen.

Man konnte erwarten, daß die Erscheinung am besten kurz nach dem Zusammentritt von H_2S und SO_2 zu beobachten ist. $^1/_{100}$ Gr.-Mol. H_2S wurde im Laufe von 13 Minuten zu $^1/_{200}$ Gr.-Mol. SO_2, gelöst in 130 ccm Wasser, bei 20° C unter ständigem Umschütteln zutreten gelassen. Unmittelbar darauf wurde eine Mischung von 7 ccm n-$CdSO_4$ + 13 ccm n-H_2SO_4 zugefügt, eine Minute lang kräftig geschüttelt und dann zu verschiedenen Zeitpunkten die schweflige Säure nach obiger Methode bestimmt.

Tabelle 4 enthält die diesbezüglichen Werte. Es sind aufgeführt unter I die nach *B* übergeführten Mengen SO_2, ausgedrückt in ccm $^1/_{100}$-n-Jodlösung, unter II die daraus berechneten, in *A* jeweils vorhandenen Mengen SO_2, vermehrt um die bei den vorhergehenden Bestimmungen daraus entfernten Mengen SO_2 in Prozenten der angewandten SO_2. ($^1/_{200}$ Gr.-Mol. SO_2 = 100 ccm $^1/_{10}$-n-J.)

Tabelle 4.

	I.		II.
1. Sofort nach dem Schütteln	6,4		= 6,4 %
2. Nach 25 Minuten	13,9	13,9 + 0,6	= 14,5 „
3. Nach 50 Minuten	12,6	12,6 + 1,4 + 0,6	= 14,6 „
4. Nach 75 Minuten	11,0	11,0 + 1,3 + 1,4 + 0,6	= 14,3 „

Von dem Zeitpunkt an, wo der Schwefelwasserstoff durch Cadmiumsulfat aus dem Gleichgewicht entfernt worden ist,

entwickeln sich aus der Reaktionslösung schnell beträchtliche Mengen SO_2. Nach ungefähr 25 Minuten ist der Vorgang im wesentlichen beendet, und die SO_2-Konzentration bleibt konstant.

Mit der Nachbildung von SO_2 ist auch ein Auftreten von H_2S verknüpft. Dies verrät sich schon dadurch, daß beim Luftdurchleiten wesentlich mehr Schwefelwasserstoff aus der $CdSO_4$-haltigen Reaktionslösung mit nach *B* übergeführt wird, als nach den Vorversuchen zu erwarten war. Bei 1. zeigte ein vor dem Titrieren in den Kolben *B* gebrachter Streifen Bleipapier sofort H_2S an, bei 2. nach 15 Sekunden, bei 3. und 4. nach einer Minute. Das Cadmiumsulfat kann den neugebildeten Schwefelwasserstoff nicht rasch genug entfernen. Außerdem läßt sich die Nachbildung von H_2S aus der Lösung durch folgenden Versuch nachweisen:

Eine genau wie vorher hergestellte Reaktionslösung wurde nach dem Ausfällen durch Cadmiumsulfat und Schütteln während einer Minute sofort durch ein bereitstehendes Filter filtriert. Das Filtrieren dauerte 13 Minuten. Das Filtrat wurde in vier verschiedenen Anteilen aufgefangen. Der erste Teil lief klar durch (der kolloidale Schwefel war durch $CdSO_4$ ausgefällt), trübte sich aber alsbald gelb, er wurde zur Sicherheit nochmals zurückgegossen. Der zweite Teil war klar, als die ersten Mengen durchliefen, hatte sich aber, als 25 ccm filtriert waren, gelb getrübt. Beim dritten Teil trat dieselbe Erscheinung auf. Der vierte Teil hingegen blieb auch nach einstündigem Stehen klar, während der zweite Teil nach dieser Zeit beträchtliche Mengen CdS abgeschieden hatte.

Daraus geht hervor, daß nach dem Ausfällen des Schwefelwasserstoffs durch Cadmiumsulfat sich von neuem H_2S in der Lösung bildet, und zwar zeitlich zusammenfallend mit der Nachbildung von SO_2.

Werden nun diese Erscheinungen als Wirkungen eines Gleichgewichts, das auf der einen Seite bestimmt ist durch das Produkt $k(c_{H_2S} \times c_{H_2SO_3})$, richtig gedeutet, so müßten sie ausbleiben bei Reaktionslösungen, die in einem fortgeschritteneren Stadium des Reaktionsverlaufs keinen Schwefelwasserstoff mehr enthalten.

Für eine Prüfung dieser Folgerung eignen sich nicht Reaktionslösungen, die durch Einwirkung von $2H_2S$ auf $1SO_2$

($^1/_{100}$ Gr.-Mol. H_2S auf $^1/_{200}$ Gr.-Mol. SO_2) erhalten werden. Diese enthalten, solange noch kein Stillstand in der Reaktion eingetreten ist, stets H_2S. Aus Tabelle 1 geht hervor, wie langsam das System $2H_2S + 1SO_2$ bei 20° C seinem Endzustand zustrebt. Wie ein Versuch zeigte (vgl. später), ist die Reaktion selbst nach 52 Tagen noch nicht vollständig verlaufen, H_2S ist neben SO_2 noch nachzuweisen. Läßt man jedoch $2H_2S$ auf $2SO_2$ ($^1/_{100}$ Gr.-Mol. H_2S auf $^1/_{100}$ Gr.-Mol. SO_2) bei 20° C unter sonst gleichen Versuchsbedingungen einwirken, so ist schon nach 16—24 Stunden neben großen Mengen SO_2 nur noch sehr wenig H_2S vorhanden.

Eine Untersuchung dieser Lösungen zeigte nun deutlich die erwartete Erscheinung.

Es wurden eine Anzahl gleicher Reaktionslösungen hergestellt, indem zu $^1/_{100}$ Gr.-Mol. SO_2, gelöst in 130 ccm Wasser, bei 20° C im Laufe von 30 Sekunden $^1/_{100}$ Gr.-Mol. H_2S zugefügt wurde. An einem Teil der Lösungen wurde festgestellt, nach welcher Zeit kein Schwefelwasserstoff mehr nachzuweisen ist. Während in den Kolben, die $^1/_2$ Minute und 30 Minuten nach Hinzufügen des Schwefelwasserstoffs geöffnet wurden, allein durch den Geruch noch viel H_2S nachgewiesen werden konnte, zeigte ein Streifen Bleiacetatpapier, der nach 16 Stunden in einen der Kolben gebracht wurde, selbst nach 2 Minuten keinen Schwefelwasserstoff mehr an. In einem vierten Kolben, der nach 48 Stunden geöffnet wurde, waren die noch vorhandenen H_2S-Mengen so gering, daß ein Streifen Silbernitratpapier sich nach 2 Minuten noch nicht schwärzte. Vier weitere Lösungen (*A*, *B*, *C*, *D*) wurden, *A* nach $^1/_2$ Minute, *B* nach 30 Minuten, *C* nach 16 Stunden und *D* nach 48 Stunden mit 7 ccm n-$CdSO_4$ + 13 ccm n-H_2SO_4 versetzt und darauf durch aufeinander folgende SO_2-Bestimmungen (I—IV) festgestellt, bei welchen Lösungen die Nachbildung von SO_2 ausbleibt. Vor jeder Bestimmung wurden die Kolben eine Minute kräftig geschüttelt. Nachstehende Tabelle 5 enthält die Werte für SO_2 in Prozenten der angewandten ($^1/_{100}$ Gr.-Mol.) SO_2.

Ferner wurden in gleicher Weise hergestellte Reaktionslösungen wie *A* bis *D* nach $^1/_2$ Minute, 30 Minuten, 16 Stunden und 48 Stunden mit $CdSO_4 + H_2SO_4$ versetzt, eine Minute geschüttelt und abfiltriert. Es schieden nur die Filtrate der

Tabelle 5.

	$CdSO_4$ zugefügt nach	SO_2 nach Hinzufügen von $CdSO_4$			
		I nach 1 Min.	II nach 22 Min.	III nach 45 Min.	IV nach 60 Min.
A	½ Minute	32 %	44 %	46 %	46 %
B	30 Minuten	29 „	34 „	—	—
C	16 Stunden	24 „	24 „	—	24 „
D	48 „	22 „	23 „	—	22 „

Lösungen *A* und *B* nachträglich CdS ab, die beiden übrigen blieben klar.

Diese Versuche bestätigen die obige Schlußfolgerung. Eine Rückbildung von SO_2 und H_2S nach Zusatz von Cadmiumsulfat tritt nur bei den Reaktionslösungen ein, die noch H_2S enthielten, nur in diesen konnte das Gleichgewicht, auf dessen einer Seite H_2S und H_2SO_3 wirkt, bestehen.

Dieses Ergebnis ergänzt nun die bei der Oxydation mit Jodlösung beobachteten Erscheinungen. Dort wurden beide Komponenten, H_2S und SO_2, aus dem Gleichgewicht entfernt, hier nur H_2S, während die $SO_2(H_2SO_3)$-Konzentration erhalten blieb. In beiden Fällen bildete sich von neuem H_2S und SO_2 zurück. Es ist deshalb naheliegend, sowohl die Rückbildung des Schwefelwasserstoffs, als auch die der schwefligen Säure auf Betätigung desselben Gleichgewichts zurückzuführen.

Zeigte sich früher, daß aus der mit Jod oxydierten Reaktionslösung H_2S und SO_2 vor allem dann zurückgebildet werden, wenn bei der Reaktion der Schwefelwasserstoff der schwefligen Säure gegenüber im Überschuß war, so wurde jetzt erkannt, daß die Rückbildung nur so lange möglich ist, als noch Schwefelwasserstoff in der Reaktionslösung vorhanden ist. In dem Maße, wie der Schwefelwasserstoff beim Fortschreiten der Reaktion verbraucht wird, hört auch das Gleichgewicht auf zu bestehen.

Gleichzeitig nimmt die SO_2-Konzentration ab, wie aus Tabelle 5 hervorgeht, bis sie schließlich mit Verschwinden des Gleichgewichts konstant wird. Offenbar reagiert die

schweflige Säure mit den das Gleichgewicht bedingenden Komponenten.

Wie später gezeigt wird, ist an das Bestehen des Gleichgewichts noch eine weitere Erscheinung gebunden: die Abscheidung des Schwefels. Man kann beobachten, daß die Schwefelabscheidung unmittelbar nach dem Zusammentreten von H_2S und SO_2 am stärksten ist, dann aber schnell nachläßt. Im Einklang damit steht die frühere Beobachtung, daß Schwefelabscheidung dort besonders leicht einsetzt, wo ein Überschuß von H_2S herrscht.

Schlußfolgerungen aus den bisherigen Beobachtungen.

Die Frage, ob die schweflige Säure in wäßriger Lösung in Form ihres Anhydrids oder ihres Hydrats mit Schwefelwasserstoff reagiert, ist bisher nicht berührt worden. Für die Annahme, daß in erster Linie nur das Hydrat H_2SO_3 auf H_2S einwirkt, sprechen folgende Beobachtungen:

1. Bringt man H_2S und SO_2 als trockene Gase zusammen, so zeigt der Reaktionsverlauf ein vollkommen anderes Bild. Es tritt zunächst überhaupt keine Reaktion ein, trotz hoher SO_2- und H_2S-Konzentration. Erst allmählich überzieht sich, meist von einer bestimmten Stelle ausgehend, die Gefäßwandung mit einer spröden, hornartigen, weißgelben Schicht, aus der sich beim Erhitzen auf 80—100° C Wasser abscheidet, während Schwefel zurückbleibt.

2. Fügt man H_2S zu einer wäßrigen SO_2-Lösung, die vorher durch H_2SO_4 angesäuert war, so hat dies dieselbe Wirkung, als wenn der Schwefelwasserstoff der schwefligen Säure gegenüber in großem Überschuß wäre, vor allem tritt nach Oxydation mit Jodlösung starke Rückbildung von H_2S und SO_2 ein.

Faßt man die bisher beobachteten Erscheinungen zusammen, so kann man die früher ausgesprochene Annahme erweitern, und gelangt zu folgender Vorstellung über die nach Zusammenbringen von H_2S und SO_2 eintretenden Vorgänge:

H_2SO_3 und H_3S reagieren zunächst miteinander unter Bildung von Zwischenkörpern, und zwar führt dies zu einem Gleichgewicht. Diese primär gebildeten

Körper, oder wenigstens einer davon, werden durch weitere Mengen H_2S in die Verbindung übergeführt, die unter Schwefelabscheidung zerfällt. Es reagieren jedoch diese Zwischenkörper nicht nur mit H_2S, sondern auch mit H_2SO_3 bzw. SO_2. Dies führt, wie später gezeigt wird, zur Bildung der Polythionsäuren.

Nach den früheren Versuchen erscheint es vorderhand nicht möglich, die Zusammensetzung der primär gebildeten Verbindungen experimentell zu ermitteln. Es ist jedoch anzunehmen, daß diese Verbindungen so zusammengesetzt sind, daß sie unmittelbar durch Einwirkung von H_2S auf H_2SO_3 hervorgegangen sein können. Der einfachste Fall ist folgender: Man kann sich die Reaktion zwischen H_2SO_3 und H_2S so vorstellen, daß 1 Mol. H_2S mit 1 Mol. H_2SO_3 in Berührung kommt, und dieses vorübergehende Additionsprodukt in anderer Richtung wieder zerfällt:

$$\begin{matrix} HO & & H \\ SO & + & S \\ HO & & H \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} HO & & H \\ S & + & OS \\ HO & & H \end{matrix} .$$

H_2SO_3 gibt zunächst ein Atom O an H_2S ab, und es stellt sich das Gleichgewicht ein:

$$1.\quad H_2SO_3 + H_2S \rightleftarrows H_2SO_2 + H_2SO .$$

Die Sulfoxylsäure H_2SO_2 und eine andere noch nicht beobachtete Verbindung H_2SO [1]) wären nach dieser rein formalen Ableitung die zu erwartenden primären Zwischenkörper. An Hand dieser Annahme lassen sich nun alle bisher gemachten Beobachtungen erklären: Überschüssiger Schwefelwasserstoff entzieht der reaktionsfähigen Verbindung H_2SO_2 ein weiteres Atom O, und zwar führt dies wieder zu einem Gleichgewicht:

$$2.\quad H_2SO_2 + H_2S \rightleftarrows 2\,H_2SO .$$

H_2SO wäre der Körper, der sich bei überschüssigem Schwefelwasserstoff besonders leicht bildet. Da die Verbindung H_2SO als Wasserstoffsuperoxyd aufgefaßt werden kann, von dem ein

---

[1]) Ber. 39, 3318 u. 3322 (1906). E. Fromm und José de Seixas Palma nennen diese hypothetische Verbindung „Schwefelhydrat". Ihre Bemühungen, die Verbindung oder ihre Salze nachzuweisen oder zu gewinnen, führten nicht zum Ziel. Vgl. auch Ber. 41, 3397 (1908).

Atom O durch S ersetzt ist, so ist es nicht unwahrscheinlich, daß sie die Bedingung erfüllt, durch Jod nicht oxydiert zu werden. Ferner muß der Körper die Schwefelabscheidung bewirken können, was leicht möglich ist nach der Gleichung:

$$3.\ H_2SO \longrightarrow H_2O + S.$$

Es bietet nun auch, wie später gezeigt wird, die Erklärung der Bildung der Polythionsäuren keinerlei Schwierigkeit mehr. Sie gehen hervor aus der Einwirkung von H_2SO_3 bzw. SO_2 auf die beiden Körper H_2SO_2 und H_2SO. Dieser Vorgang ist es, der in den Reaktionslösungen, bei denen mehr als $1SO_2$ auf $2H_2S$ angewendet war, die Gleichgewichte 1. und 2. zum Verschwinden bringt.

Damit gelangt man zur Aufstellung folgenden Reaktionsschemas:

$$\begin{array}{lcl} & & 2\,H_2SO \\ & & \downarrow\uparrow \\ & 2.\ H_2S & 3.\ H_2SO \longrightarrow H_2O + S \\ & + & \\ & H_2SO_2 & \\ 1.\ H_2SO_3 + H_2S \rightleftarrows & H_2SO_2 + H_2SO & \\ & H_2SO_2 \quad H_2SO & \\ & + \quad\ + & \\ & SO_2 \quad H_2SO_3 & \\ & \underbrace{\qquad\quad}\downarrow & \\ 4.,\ 5. & \text{Polythionsäuren.} & \end{array}$$

Lassen sich auch diese Reaktionen im einzelnen nicht beweisen, so fügen sich doch alle Erscheinungen restlos in das Schema ein, und deshalb kann es als Arbeitshypothese Geltung beanspruchen.

Durch Oxydation mit Jodlösung werden, abgesehen von den Polythionsäuren, alle Komponenten bis auf H_2SO aus dem Gleichgewicht beseitigt. Infolge der jetzt rückwärts verlaufenden Vorgänge 2. und 1. entsteht von neuem H_2S und SO_2. Durch Zugabe von Cadmiumsulfat wird nur H_2S entfernt und niedrig gehalten; auch hierbei müssen H_2S und SO_2 nachgebildet werden.

Nachweis von H_2S neben SO_2.

Bei Reaktionslösungen, die durch Einwirkung von mehr als $1\,SO_2$ auf $2\,H_2S$ hervorgegangen sind, ist es von Interesse, zu welchem Zeitpunkt die Konzentration des H_2S so weit gesunken ist, daß er nicht mehr nachweisbar ist, also voraussichtlich auch die mit ihm im Gleichgewicht 1 stehenden primären Umsetzungsprodukte als weitgehend verschwunden anzusehen sind. Es ergaben sich nun, hinsichtlich der Nachweisbarkeit von geringen Mengen H_2S neben viel schwefliger Säure wesentliche Unterschiede, je nachdem Bleiacetatpapier oder Silbernitratpapier als Reagens diente. Als Beispiel sei folgendes angeführt:

Es wurden drei gleiche Reaktionslösungen hergestellt durch Zufügen von $^1/_{100}$ Gr.-Mol. H_2S zu $^1/_{50}$ Gr.-Mol. SO_2 im Laufe von 25 Minuten bei 20° C. Der eine Kolben wurde nach einer Stunde geöffnet. Ein Streifen Fließpapier, dessen unteres Ende mit einer konzentrierten Bleiacetatlösung getränkt war, wurde, ohne die Reaktionslösung zu berühren, in den Kolben gebracht. Er war noch nach 10 Minuten farblos. Nur da, wo die mit Bleiacetat getränkte Stelle des Papiers an nicht benetztes Fließpapier angrenzte, hatte sich eine geringfügige braune Zone gebildet. Darauf wurde ein Streifen Fließpapier mit Silbernitratlösung in den Kolben eingeführt, dieser färbte sich sofort schwarz. In dem zweiten Kolben, der nach 5 Stunden geöffnet wurde, blieb Bleiacetatpapier nach 10 Minuten völlig unverändert. Silbernitratpapier zeigte nach einigen Sekunden beginnende Bräunung, die rasch zunahm. Die dritte Lösung wurde nach 24 Stunden auf H_2S geprüft. Bleiacetatpapier war noch nach Stunden farblos, Silbernitratpapier begann sich nach $^1/_2$ Stunde zu bräunen und war nach 24 Stunden schwarz. Zur Sicherheit wurde ein gleicher Streifen Silbernitratpapier in einen Kolben gebracht, der eine Lösung von 0,005 Gr.-Mol. reiner SO_2 in 100 ccm Wasser enthielt; dieser war noch nach 14 Stunden farblos.

Silbernitrat ist daher ein weit empfindlicheres Reagens auf H_2S neben großen Mengen SO_2 als Bleiacetat. Bei letzterem verhindert oder verzögert SO_2 die Abscheidung von PbS.

Damit im Zusammenhang steht vermutlich eine Beobachtung, die bei den aufeinander folgenden SO_2-Bestimmungen an der Lösung *C*, Tabelle 5, gemacht wurde: Vor dem Titrieren der bei der Bestimmung I nach dem Kolben *B* übergeführten SO_2-Menge wurde ein Streifen Bleipapier in den Kolben *B* gebracht, er begann sich nach 30 Sek. zu bräunen. Daraufhin wurde im Reaktionskolben *A* auf H_2S geprüft, ein Streifen Bleipapier war jedoch selbst nach 5 Minuten vollkommen farblos. Die gleiche Erscheinung wurde auch bei den übrigen Bestimmungen beobachtet. Da sich in Wasser SO_2 viel leichter löst wie H_2S, so ist im Gasraum des Kolbens *B* das Verhältnis $SO_2 : H_2S$ kleiner als im Gasraum des Kolbens *A*. In diesem ist die SO_2-Konzentration der H_2S-Konzentration gegenüber so hoch, daß sich Bleipapier nicht bräunt.

Verlauf der Schwefelabscheidung.

Die folgenden Beobachtungen sollen zeigen, wie die Schwefelabscheidung bei und nach Zusammenbringen der Gase in Erscheinung tritt.

$^1/_{100}$ Gr.-Mol. H_2S wurde unter Schütteln innerhalb 27 Minuten zu $^1/_{100}$ Gr.-Mol. SO_2, gelöst in 130 ccm Wasser, bei 20° C in gleichmäßigem Strome zutreten gelassen. Erst 2 Minuten nach Beginn des Einleitens fängt die Lösung an, sich rötlichgelb zu färben. Dies ist zuerst an den benetzten Stellen der Wandung des Gasraums zu beobachten. Nach weiteren 3 Minuten ist die Flüssigkeit grünlichgelb opalescierend und im durchfallenden Licht rötlich. Am Ende des Hinzufügens des Schwefelwasserstoffs stellt die Reaktionslösung eine gelblichweiße Emulsion dar, nur noch in dünnen Schichten rötlich durchscheinend. Ein Niederschlag von Schwefel bildet sich nicht, auch nicht nach tagelangem Stehen.[1]) Erst nach einem Monat hat sich ein geringer Anteil des Schwefels als graugelber, feinflockiger Niederschlag abgeschieden. Eine Reaktions-

[1]) Im Gegensatz zu den Angaben von Debus. Er hat beobachtet, daß nach 5 Tagen der Schwefel durch SO_2 ausgefällt, und eine klare gelbe Lösung entstanden war. Über Konzentrationsverhältnisse, sowie über Herkunft des verwendeten Schwefelwasserstoffs und der schwefligen Säure sind keine Angaben gemacht.

lösung, bei der die gleiche Menge SO_2 in 13 ccm Wasser gelöst war, zeigt unter gleichen Verhältnissen dasselbe Aussehen. Wird unter sonst gleichen Bedingungen der Schwefelwasserstoff, statt in 27 Minuten, in kürzerer Zeit, z. B. in $^3/_4$ Minute zugefügt, so sind die Erscheinungen dieselben, nur zeitlich zusammengedrängt. Die rötlichgelbe Färbung tritt schon nach wenigen Sekunden ein. Hat man allen Schwefelwasserstoff zugegeben, so sieht die Reaktionslösung genau so aus wie oben beschrieben, nur scheidet sich hierbei nach einigen Minuten eine geringe Menge gelber, plastischer Fäden ab, deren Menge jedoch nicht weiter zunimmt, so daß das Aussehen der Lösung tagelang dasselbe bleibt. Wie sich die Schwefelabscheidung gestaltet, wenn man statt bei 20° bei 50° C arbeitet, ist eingangs beschrieben worden. Bei höheren Temperaturen fällt der Schwefel wenigstens teilweise so aus, daß er sich abfiltrieren läßt.

So geringfügig die Schwefelabscheidung ist, wenn man kleine Mengen H_2S zu großen Mengen SO_2 zutreten läßt, so stark ist sie beim Hinzufügen von wenig SO_2 zu einem großen Überschuß von H_2S. Gibt man z. B. zu $^1/_{100}$ Gr.-Mol. H_2S, gelöst in 130 ccm Wasser, bei 20° C $^1/_{100}$ Gr.-Mol. SO_2, so bildet sich, sobald die ersten Mengen SO_2 am Einleitungsrohr mit der H_2S-Lösung in Berührung kommen, sofort eine stark gelbgrün gefärbte Emulsion. Erst wenn alle schweflige Säure zugefügt ist, unterscheidet sich die Reaktionslösung nicht mehr von den vorher beschriebenen. Sie gleicht dann ungefähr der, die durch Hinzufügen von $^1/_{100}$ Gr.-Mol. H_2S zu $^1/_{100}$ Gr.-Mol. SO_2 im Laufe von $^3/_4$ Minuten erhalten wurde.

Ausfällen des Schwefels durch Lanthanchlorid.

Der bei der Reaktion sich abscheidende „kolloidale" Schwefel ist nun einer Bestimmung nicht ohne weiteres zugängig, da er sich nicht filtrieren läßt. Außerdem verhindert oder erschwert er jegliche Beobachtung an der Reaktionslösung. Um die im weiteren Verlauf der Arbeit auftretenden Fragen beantworten zu können, machte es sich erforderlich, den Schwefel auszufällen.

Jedes lösliche Metallsalz eignet sich hierzu. So konnte

man z. B., wie oben erwähnt, nach Zusatz von $CdSO_4$ klare Filtrate der Reaktionslösung erhalten. Jedoch waren im vorliegenden Falle folgende Bedingungen zu stellen: Erstens mußten schon so geringe Mengen des Elektrolyten eine vollständige Ausfällung herbeiführen, daß eine etwaige Einwirkung des Metallsalzes auf die Reaktionslösung zu vernachlässigen war, es mußte also ein hochwertiges Kation enthalten. Zweitens durfte die Verbindung in stark verdünnter wäßriger Lösung nicht ihre Wirksamkeit durch Abscheidung von Hydroxyd verlieren. Drittens war die Verwendung eines Sulfats ausgeschlossen, da die Reaktionslösungen auf H_2SO_4 geprüft werden sollten.

Die geforderten Eigenschaften besitzt das Lanthanchlorid. Es wurde im folgenden ausschließlich zum Ausfällen des kolloidalen Schwefels benutzt. Eine $LaCl_3$-Lösung von bekanntem Gehalt wurde auf folgende Weise hergestellt:

1,2 g fein zerriebenes Lanthansulfat $La_2(SO_4)_3.9H_2O$ (von Drossbach) wurden in ca. 100 ccm kaltem Wasser unter Schütteln gelöst. Es wurde filtriert und mit 2 g Ammoniumcarbonat, gelöst in ca. 50 ccm Wasser, gefällt und erhitzt. Der ursprünglich voluminöse weiße Niederschlag verwandelt sich beim Stehen in der Wärme in feine weiße Krystallnadeln. Es wurde abfiltriert und die seidenglänzende verfilzte Krystallmasse mit heißem Wasser gewaschen, bis H_2SO_4 frei. Das Lanthancarbonat wurde in ein Kölbchen gebracht und aus einer Bürette so viel HCl zugefügt, daß eine geringe Menge Carbonat ungelöst blieb. Es wurden hierzu 39,0 ccm 0,249-n-HCl gebraucht. Nunmehr wurde in einen tarierten Kolben filtriert, mit Wasser nachgewaschen und der Kolbeninhalt zur Entfernung der Kohlensäure an der Wasserstrahlluftpumpe unter Erwärmen sieden gelassen. Nach dem Abkühlen betrug das Gewicht der Lösung 312 g. Die $LaCl_3$-Lösung war demnach 0,031-normal.

2 ccm davon, der 130 ccm betragenden Reaktionslösung zugefügt, genügten, um unter allen Umständen den Schwefel filtrierbar auszufällen.

Fügt man das Lanthanchlorid von vornherein zu, und läßt die Gase in dieser ca. $^1/_{2000}$-n-$LaCl_3$-Lösung zusammentreten, so wird der kolloidale Schwefel unmittelbar nach seinem

Entstehen ausgefällt. Dies hat, wie später gezeigt wird, in keiner Hinsicht einen wesentlichen Einfluß auf den Reaktionsverlauf (vgl. Versuch IX, Tabelle 12).

Die Abscheidung des Schwefels gestaltet sich bei Gegenwart von Lanthanchlorid folgendermaßen: Fügt man $^1/_{100}$ Gr.-Mol. H_2S im Laufe von 25 Minuten bei 20° C zu einer Lösung von $^1/_{100}$ Gr.-Mol. SO_2 in 130 ccm Wasser, die 2 ccm 0,031-n-$LaCl_3$-Lösung enthält, so tritt sofort weiße Trübung durch abgeschiedenen Schwefel ein, diese beginnt sich nach 5 Minuten zu einem weißlichen Niederschlag zu verdichten. Am Ende des Hinzufügens des Schwefelwasserstoffs befindet sich am Boden des Kolbens ein hellgelber, feinkörniger Niederschlag von Schwefel. Die Körner sind plastisch und erhärten erst allmählich. Die über dem Niederschlag befindliche Lösung ist zu diesem Zeitpunkt fast klar und vollkommen farblos. Sie scheidet nur noch wenig feinflockigen weißgelben Schwefel ab.

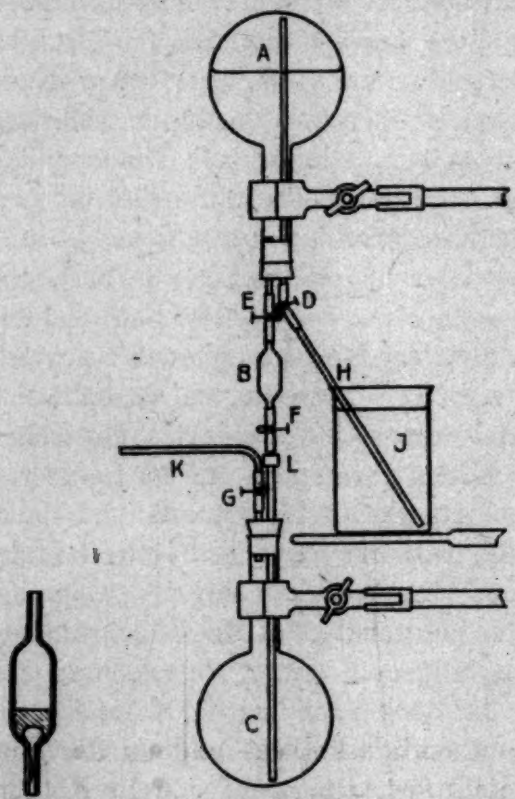
Fügt man unter sonst gleichen Bedingungen den Schwefelwasserstoff in kurzer Zeit, z. B. in $^1/_2$ Minute, zu, so ballt sich der abgeschiedene Schwefel rasch zu wenigen plastischen Klumpen von tiefgelbem Schwefel zusammen, die im Laufe von Tagen fest werden. Es scheint, als ob der Schwefel sich dabei in Tröpfchen abscheidet, die zusammenfließen. Darauf bildet sich in der Lösung nur noch wenig feinflockiger, weißgelber Schwefel. Dieser plastische Schwefel zeigt die Eigentümlichkeit, an Gegenständen, die während seiner Abscheidung mit der Reaktionslösung nicht in Berührung waren, festzukleben. An der Innenwandung des Reaktionskolbens und an der Einleitungskapillare haftet er nicht fest. Überzieht sich die Kolbenwandung während des Ausfällens mit einer dünnen Schicht von Schwefel, was bei neuen Kolben mitunter eintritt, so löst diese sich beim Schütteln leicht ab.

Methode zur Bestimmung des Schwefels.

Man ist nunmehr in der Lage, den aus der Reaktionslösung sich abscheidenden Schwefel quantitativ zu bestimmen. Hierzu wurde die folgende Methode ausgearbeitet.

Zum Abfiltrieren des Schwefels wurde das in Abb. 3 dargestellte Filter benutzt. Es besteht aus einem an beiden Enden gleichförmig ausgezogenen Glasrohr von 10 mm lichter

Weite. Sein unterer Ausgang ist lose verschlossen durch einen Glaskonus, auf dem als Filtermasse eine ca. 4 mm hohe, ziemlich lockere Schicht von Faserasbest liegt. Die Schicht wird jedesmal erneuert, da sie bei wiederholtem Gebrauch zu dicht wird. Mit einem feinen Drahthaken läßt sie sich leicht durch die obere Öffnung entfernen. Man verwendet am besten einen langfaserigen, ungereinigten Asbest. Er wird, da er



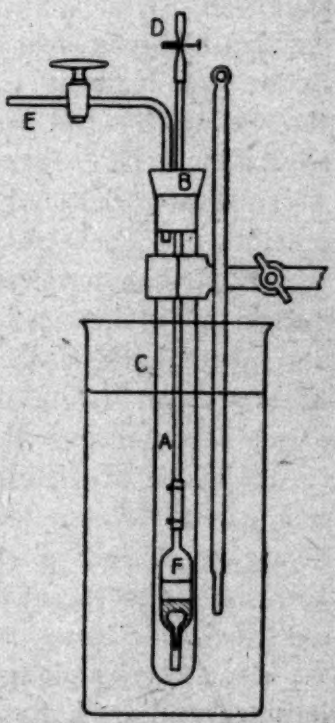


Abb. 3. Abb. 4. Abb. 5.

meist Schmieröl enthält, im Soxleth mit Schwefelkohlenstoff ausgekocht und darauf zur Entfernung von Carbonat kurze Zeit mit verdünnter Salzsäure erwärmt.

Die Art und Weise, wie der Schwefel quantitativ aus der Reaktionslösung auf das Filter gebracht wird, zeigt Abb. 4. Da das Filtat weiter untersucht werden soll, so sind Verluste von schwefliger Säure durch Verdampfung und Oxydation an der Luft zu vermeiden. Die Anordnung ist deshalb so eingerichtet, daß das Filtrieren unter Luftabschluß vor sich geht.

A ist der Kolben mit der Reaktionslösung, *B* das Filter, *C* der Kolben zur Aufnahme des Filtrats. Er ist, wie der Kolben *A*, versehen mit Gummistopfen, einer auf den Boden führenden Kapillare und einem unter dem Stopfen endenden dünnen Glasrohr. *D*, *E*, *F*, *G* sind Gummiverbindungen mit Quetschhähnen. *L* ist ein Gummistopfen, auf dem später ein Stück weites Glasrohr aufgesetzt werden kann. Die Einrichtung dient dazu, die Gummiverbindung *F* beim Abblasen der schwefligen Säure unter Wasser zu halten (vgl. *L* Abb. 6. Der Kolben *C* entspricht dort dem Kolben *M*).

Der Kolben *A*, der von vornherein luftleer war, ist mit Hilfe des Rohres *H* mit sauerstofffreiem Stickstoff gefüllt worden, worauf das freie Ende des Rohres *H* in das mit CO_2-freiem Wasser gefüllte Becherglas *J* getaucht wurde. Vor dem Zusammensetzen des Apparats wurde in das Filter *B* und in den Kolben *C* etwas Wasser gebracht.

Nunmehr schließt man das Rohr *K* an die Wasserstrahlluftpumpe an, öffnet *G* und *F*, und erwärmt *B* und *C*. Ist das Filter *B* und der Kolben *C* luftfrei, so sperrt man erst *F* und dann *G* ab, darauf öffnet man *E* und, sobald sich das Filter gefüllt hat, *F*. Nach 10—15 Minuten hat sich die vom Schwefel befreite Reaktionslösung als vollkommen klares und farbloses Filtrat in *C* angesammelt. Sobald der Flüssigkeitsspiegel der Reaktionslösung in *A* so weit gesunken ist, daß er sich im Verbindungsrohr zwischen *A* und *B* befindet, so läßt man, um den Kolben *A*, in dem Unterdruck herrscht, auszuspülen, durch Öffnen von *D* aus *J* Wasser eintreten. Jenachdem man *D* mehr oder weniger öffnet, kann man das Wasser an der Kolbenwandung oder an der Kapillare herabfließen lassen. Auf diese Weise gelingt es leicht, mit Hilfe von ca. 50 ccm Wasser den Schwefel quantitativ in das Filter zu bringen und auszuwaschen. Solange dies nicht beendet ist, muß das Filter immer mit Flüssigkeit gefüllt sein, da sich sonst die erforderliche Druckdifferenz zwischen *A* und *C* vorzeitig ausgleicht. Nach Schließen von *F* nimmt man den Apparat auseinander.

Um das Filter *B* zu trocknen und den Schwefel in die in Schwefelkohlenstoff lösliche Form überzuführen, bedient man sich der in Abb. 5 dargestellten Einrichtung.

Das Filter *F* wird mittels Gummiverbindung an dem durch den Gummistopfen *B* führenden Glasrohr *A* befestigt und in der angegebenen Weise in das weite Glasrohr *C* gebracht. Dieses befindet sich in einem Bad von verdünnter Schwefelsäure mit einem Siedepunkt von 112° C. Das Rohr *A* ist an seinem oberen Ende verschließbar durch einen Quetschhahn *D*. Durch den Stopfen *B* führt ein zweites mit Hahn versehenes Rohr nach der Wasserstrahlluftpumpe.

Nachdem man das Rohr *C* mit dem Filter in das auf 112°C gehaltene Bad gebracht hat, saugt man bei geöffneten Hähnen *D* und *E* 5 Minuten lang einen schwachen Luftstrom durch das sich erwärmende Filter, um die Hauptmenge der Feuchtigkeit zu entfernen. Dann schließt man *D*, und stellt Vakuum her. Man kann jetzt folgendes beobachten: Nach weiteren 10 Minuten wird der „Schwefel" flüssig und bläht sich auf, wobei sich meist der obere Teil des Rohres *C* innen mit Wasser beschlägt. Nach 5 Minuten wird die Masse wieder ruhig und erstarrt schließlich innerhalb weiterer 6—8 Minuten krystallinisch. Man hebt nunmehr das Vakuum auf und nimmt das Filter heraus. Der dicht unter seinen Schmelzpunkt (114°C) langsam krystallisierende Schwefel ist in Schwefelkohlenstoff leicht und vollständig löslich.

Der Schwefel verliert offenbar, während er sich aufbläht, Wasser. Um festzustellen, ob dabei schwefelhaltige Verbindungen mit entweichen, wurde wiederholt bei dieser Operation auf dem Boden des Rohres *C* ein abgesprengtes Reagenzglas mit etwas Ätznatron, in welches das untere Rohrende des Filters hineinragte, angebracht, außerdem am Rohr *E* ein Péligotrohr mit Natronlauge vorgelegt. Nach dem Ansäuern des Ätznatrons mit bromhaltiger Salzsäure war an keiner der beiden Stellen H_2SO_4 nachweisbar. Es gehen also keine schwefelhaltigen Gase beim Trocknen des Schwefels mit fort. Das Abblähen beruht also lediglich auf einer Wasserabspaltung.

Ein etwas abweichendes Verhalten zeigte der erwähnte tiefgelbe klebrige Schwefel. Beim Trocknen im Vakuum bei 112°C blähte er sich nicht auf, sondern geriet an der Oberfläche in lebhaftes Sieden. Dabei war der Beschlag von Wasser im kalten Teil des Rohres *C* wesentlich stärker wie sonst, und in dem am Rohr *E* vorgelegten Péligotrohr mit Natron-

lauge war nach beendeter Operation deutlich H_2SO_4 nachzuweisen.

Nach diesen Beobachtungen dürfte der plastische Schwefel, der aus den Reaktionslösungen durch Lanthanchlorid ausgefällt wird, als eine besondere Verbindung von Schwefel mit Wasser anzusprechen sein. Dies läßt sich mit der Vorstellung über die Entstehungsweise des Schwefels in Einklang bringen. Man könnte annehmen, daß der Körper H_2SO sich zunächst umlagert in die flüssige Verbindung $S.H_2O$, und daß diese bei gewöhnlicher Temperatur langsam, in der Hitze schnell unter Erhärten zerfällt in $S + H_2O$. Der bekannte „plastische Schwefel", den man durch schnelles Abkühlen von hoch erhitztem geschmolzenen Schwefel erhält, hat mit dem oben beschriebenen nichts gemein. Vermutlich unterscheidet sich auch der bei der Reaktion auftretende „kolloidale" Schwefel seiner Natur nach von anderweit hergestellten Schwefelkolloiden.

Um den Schwefel nach der Trocknung in einwandfreier Form zur Wägung zu bringen, verfährt man folgendermaßen: Man befestigt mittels eines Halters aus Draht das Filter über einem Platintiegel. Durch die obere Öffnung des Filters setzt man mit Hilfe eines kleinen kapillar ausgezogenen Trichters tropfenweise reinen Schwefelkohlenstoff zu. 10—15 ccm davon genügen, um den Schwefel zu lösen und das Filter quantitativ auszuwaschen. Der Platintiegel steht auf einem, mit einem Uhrglas bedeckten, und mit heißem Wasser gefüllten Becherglas, wodurch man eine geeignete Verdunstung des Schwefelkohlenstoffs erzielt. Der Schwefel krystallisiert dabei in einigen Stunden als gleichmäßig dünne Kruste aus. Nach dem Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs enthält der Schwefel immer noch Schwefelkohlenstoff eingeschlossen, den man durch bloßes Erwärmen nicht mit Sicherheit entfernen kann. Man schmilzt deshalb den Schwefel, indem man den Platintiegel eine Hand breit über der Zündflamme eines Brenners erwärmt. Sobald der Schwefel an einer Stelle zu schmelzen beginnt, nimmt man den Tiegel weg und kehrt der Flamme eine neue Stelle des Tiegels zu, bis alle Teile der Schwefelkruste geschmolzen waren. Auf diese Weise lassen sich Verdampfungsverluste vermeiden. Als Beleg dafür dienen folgende Wägungen:

Platintiegel (Gew. leer 16,1132 g) mit dem Schwefel nach Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs $^1/_2$ Tag offen stehen gelassen, ohne weiteres gewogen	16,3585 g
Platintiegel mit dem Schwefel kurze Zeit über freier Flamme auf ca. 80—100° C erwärmt, und im evakuierten Exsiccator $^1/_2$ Stunde erkalten gelassen	16,3570 g
$^1/_4$ Stunde auf der Wage stehen gelassen	16,3571 g
Das Erwärmen wiederholt, im evakuierten Exsiccator $^1/_2$ Stunde stehen gelassen	16,3566 g
$^1/_2$ Stunde auf der Wage stehen gelassen	16,3567 g
Das Erwärmen zum dritten Male wiederholt, im Exsiccator $1^1/_2$ Stunde abkühlen gelassen	16,3566 g
Nunmehr den Schwefel, wie oben beschrieben, geschmolzen; $1^1/_2$ Stunde im Exsiccator abkühlen gelassen	16,3558 g
Nochmals umgeschmolzen; $^1/_4$ Stunde im Exsiccator abkühlen gelassen	16,3557 g
20 Minuten auf der Wage stehen gelassen	16,3559 g
Zum dritten Male umgeschmolzen; 40 Minuten im Exsiccator abkühlen gelassen	16,3556 g
10 Minuten auf der Wage stehen gelassen	16,3557 g

Bildet infolge ungeeigneter Verdunstung des Schwefelkohlenstoffs der Schwefel im Platintiegel ein kompaktes Stück oder große Krystalle, so lassen sich diese nicht mehr ohne Verlust umschmelzen, da wegen der schlechten Wärmeleitung des Schwefels Überhitzung und Verdampfung eintritt, ehe alles geschmolzen ist.

Nach dem Extrahieren des Filters mit Schwefelkohlenstoff befindet sich an Stelle des Schwefels ein weißer gelatinöser Rückstand, der beim Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs amorph eintrocknet. Der größte Teil davon läßt sich leicht mit Wasser aus dem Filter herauslösen, und man erhält eine schwach opalescierende Lösung, die Spuren von H_2SO_4 enthält und deutlich Bromwasser entfärbt, wobei die gelöste Substanz vollständig in Sulfat übergeführt wird. Auf Zusatz von $Ba(OH)_2$-Lösung scheidet sich ein weißer, flockiger, in Salzsäure teilweise löslicher Niederschlag ab. Man hat es offenbar mit schwefelhaltigen Lanthansalzen zu tun, die gleichzeitig mit dem Schwefel ausgefällt wurden. Zur Feststellung der Größenordnung dieser Lanthansalzmengen wurde in einigen Fällen mit $^1/_{10}$-n-$Ba(OH)_2$-Lösung titriert, darauf mit bromhaltiger Salzsäure oxydiert und die dabei entstandene Schwefelsäure als Bariumsulfat bestimmt. Die Werte sind in Tabelle 6 zu-

sammengestellt. Unter III. sind die Mengen Schwefel aufgeführt, in denen die entsprechenden Mengen Lanthansalz enthalten waren.

Tabelle 6.

I. ccm $^1/_{10}$-n.$Ba(OH)_2$	II. g $BaSO_4$	III. g S
0,05	0,0048	0,2584
—	0,0043	0,2380
0,10	0,0073	0,3077
0,12	—	0,3269

Die unter I. und II. aufgeführten Werte haben nur die Bedeutung von Korrektionsgrößen für spätere Bestimmungen.

Nach dem Herauslösen der Lanthansalze verbleibt im Filter ein geringer Rückstand von Schwefel, der, eingeschlossen durch die Lanthanverbindungen, der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs entzogen war. Er läßt sich nunmehr nach dem Trocknen des Filters leicht mit Schwefelkohlenstoff herauslösen und wird mit der Hauptmenge im Platintiegel vereinigt. Er beträgt meist 0,5—2 mg. Unterbleibt das Herauslösen der Lanthanverbindungen durch Wasser, so bedarf es großer Mengen Schwefelkohlenstoff, um diese letzten Anteile des Schwefels zu gewinnen. Nach der zweiten Extraktion durch Schwefelkohlenstoff hat das Filter sein ursprüngliches Gewicht wieder angenommen, der Schwefel ist also restlos gelöst.

Reaktionsverlauf und Endzustand.

Die bisher angestellten Versuche beschäftigten sich mit den Vorgängen unmittelbar nach dem Zusammentreten von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure. Sie hatten das Ergebnis, daß sich die beobachteten Erscheinungen durch wenige einfache Gleichungen darstellen lassen. Andererseits führten sie zu der Erkenntnis, daß man den Reaktionsverlauf quantitativ nur in beschränktem Maße verfolgen kann: Chemische Bestimmungsmethoden von H_2S und SO_2 liefern, da sie Verschiebungen der Gleichgewichte bewirken, nur Höchstwerte. Dasselbe gilt von der oben angewandten Methode zur SO_2-Bestimmung, die zwar ohne wesentliche Konzentrationsänderung,

aber im Verhältnis zu den Reaktionsgeschwindigkeiten zu langsam arbeitet. Außerdem besitzt sie zu geringe Genauigkeit, um allgemein anwendbar zu sein. Selbst die Bestimmung des Schwefels im ersten Stadium der Reaktion gibt zu hohe Werte, da das Filtrieren zu lange dauert. Bei Anwendung tieferer Temperaturen sind die Reaktionsgeschwindigkeiten nicht um so viel verzögert, daß diese Schwierigkeiten beseitigt würden. Solange also noch H_2S und SO_2 nebeneinander vorhanden sind — und in diesem Zeitabschnitt spielen sich gerade die Hauptvorgänge ab — läßt sich nicht feststellen, wieviel von jedem einzelnen verschwindenden oder entstehenden Körper zu einem bestimmten Zeitpunkte vorhanden ist.

Immerhin läßt sich ein Überblick gewinnen, in welchem Umfang einzelne Körper bei der Reaktion verbraucht werden oder sich bilden, wenn man das bisherige Versuchsmaterial unter diesem Gesichtspunkt zusammenfaßt. Dies soll im folgenden geschehen und durch einige Versuche, die sich auf den weiteren Verlauf der Reaktion und auf den Endzustand des Systems erstrecken, vervollständigt werden.

Es sollen folgende drei Fälle getrennt betrachtet werden:

1. Die Mengen H_2S und SO_2, die zur Reaktion gebracht werden, stehen im Verhältnis $2H_2S : 1SO_2$.

2. Es wird mehr H_2S angewandt,

3. Es wird mehr SO_2 angewandt, als diesem Verhältnis entspricht.

Fall 1. Die Vorversuche, bei denen $2H_2S$ auf $1SO_2$ zur Reaktion gebracht wurden (vgl. Tabelle 1), zeigten, daß H_2S und SO_2 kurz nach dem Zusammentreten sehr rasch, später immer langsamer verbraucht werden. Wird das eine Mal der Schwefelwasserstoff zur schwefligen Säure zugefügt, das andere Mal umgekehrt verfahren, so haben sich im ersten Fall größere Menge Polythionsäuren und weniger Schwefel gebildet, und es ist mehr Schwefelwasserstoff und weniger schweflige Säure übrig, wie nach gleichen Zeiten im zweiten Fall. Wie die übrigen Vorgänge, so verlangsamt sich dauernd die Schwefelabscheidung, bis nach 1—2 Monaten der gesamte als H_2S und SO_2 angewandte Schwefel elementar zur Abscheidung gelangt ist. $^1/_{100}$ Gr.-Mol. H_2S wurde im Laufe von 25 Minuten zu $^1/_{200}$ Gr.-Mol. SO_2, gelöst in 130 ccm Wasser + 2 ccm 0,031-

n-$LaCl_3$-Lösung, bei 20° C zutreten gelassen, und der Kolben, Verschluß unter Wasser, bei Zimmertemperatur im Dunkeln aufbewahrt. Nach 52 Tagen betrug die Menge des abgeschiedenen Schwefels 0,479 g. $^1/_{100}$ Gr.-Mol. H_2S + $^1/_{200}$ Gr.-Mol. SO_2 enthalten 0,481 g Schwefel. Unter den erwähnten Versuchsbedingungen ist demnach nach einigen Monaten der Endzustand erreicht, für welchen nunmehr die Gleichung gilt:

$$2H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O.$$

Die Schwefelabscheidung gegen Ende der Reaktion ist zum größten Teil zurückzuführen auf die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Polythionsäuren, ein in verdünnten Lösungen ebenfalls langsam verlaufender Vorgang.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Polythionsäuren (Fall 2).

Es wurde eine Polythionsäurelösung auf folgende Weise hergestellt: $^1/_{100}$ Gr.-Mol. H_2S wurde bei 20° C im Laufe von 17 Minuten zu $^1/_{50}$ Gr.-Mol. SO_2, gelöst in 130 ccm Wasser + 2 ccm 0,031-n-$LaCl_3$-Lösung, zutreten gelassen. Nach 24 Stunden wurde die überschüssige schweflige Säure möglichst weitgehend entfernt, indem viermal je 2 Stunden lang, mit mehrstündigen Unterbrechungen zwischendurch, ein Stickstoffstrom unter vermindertem Druck durch die Lösung geleitet wurde. Nach Abfiltrieren des Schwefels verbrauchten 5 ccm der Lösung 0,26 ccm $^1/_{100}$-n-Jodlösung. Andererseits verbrauchten 25 ccm der Lösung 12,7 ccm $^1/_{10}$-n-$Ba(OH)_2$-Lösung.

Zu 50 ccm dieser Polythionsäurelösung wurde im luftfreien Kolben $^1/_{100}$ Gr.-Mol. H_2S zugefügt. Nach einigen Minuten trat Trübung ein, nach dreitägigem Stehen bei Zimmertemperatur hatten sich reichliche Mengen Schwefel abgeschieden, die Lösung war vollkommen klar.

Zur Entfernung und Bestimmung des übrig gebliebenen Schwefelwasserstoffs wurde der Kolben mit zwei hintereinander geschalteten 250 ccm-Kolben, deren jeder eine Lösung von 2,5 g Ätznatron in 100 ccm Wasser enthielt, verbunden. Mit Hilfe eines Stickstoffstromes wurde der Schwefelwasserstoff übergeführt und in der Natronlauge absorbiert. Nach 2 Stunden zeigte Bleipapier im Kolben mit der Reaktionslösung nur

Spuren von H_2S an. Der Schwefel wurde abfiltriert und bestimmt: er betrug 0,366 g = 0,01142 Gr.-At. Schwefel. Das Filtrat wurde mit CO_2-freiem Wasser auf 250 ccm aufgefüllt. 100 ccm davon wurden mit $^1/_{10}$-n-Jodlösung, 100 ccm mit $^1/_{10}$-n-$Ba(OH)_2$-Lösung titriert. Auf das gesamte Filtrat berechnet, wurden verbraucht 1,0 ccm $^1/_{10}$-n-Jodlösung und 1,6 ccm $^1/_{10}$-n-$Ba(OH)_2$-Lösung. Rechnet man zufolge des Jodverbrauchs 1,0 ccm $^1/_{10}$-n-$Ba(OH)_2$ auf Neutralisieren des Schwefelwasserstoffs, so bleiben für die übriggebliebenen Mengen Polythionsäuren 0,6 ccm $^1/_{10}$-n-$Ba(OH)_2$.

Ein aliquoter Teil der Natronlauge des ersten Kolbens wurde in überschüssige, mit Salzsäure vermischte $^1/_{10}$-n-Jodlösung einfließen gelassen und mit Thiosulfat zurücktitriert. (Im zweiten Kolben war kein Schwefelwasserstoff absorbiert worden.) Einschließlich des nicht abgeblasenen Anteils wurden, bezogen auf die gesamte Lösung, verbraucht 81,4 ccm $^1/_{10}$-n-Jodlösung, was 0,00407 Gr.-Mol. H_2S entspricht.

Angewandt wurden 0,01000 Gr.-Mol. H_2S, wovon bei der Reaktion 0,01000–0,00407 = 0,00593 Gr.-Mol. H_2S verbraucht wurden. An den abgeschiedenen 0,01142 Gr.-At. Schwefel ist demnach der Schwefelwasserstoff mit 0,00593 Gr.-At. beteiligt. Die übrigen 0,01142—0,00593 = 0,00549 Gr.-At. Schwefel stammen von den bei der Reaktion verbrauchten Polythionsäuren. Die Acidität der Polythionsäurelösung entsprach ursprünglich 25,4 ccm $^1/_{10}$-n-$Ba(OH)_2$. Zieht man die übriggebliebenen 0,6 ccm ab, so erhält man 24,8 ccm $^1/_{10}$-n-$Ba(OH)_2$ oder 0,00248 Gr.-At. Wasserstoff, die den an der Reaktion beteiligten Polythionsäuremengen angehören. Der Wasserstoff der Polythionsäuren und des verbrauchten Schwefelwasserstoffs hat sich mit dem Sauerstoff der Polythionsäuren zu Wasser vereinigt, womit auch die Menge des Sauerstoffs bestimmt ist. Man kann den Vorgang quantitativ durch die Gleichung darstellen:

$$H_{248}S_{549}O\left(\frac{248+2\times593}{2}\right)+593\,H_2S = 1142\,S+\frac{248+2\times593}{2}H_2O,$$

oder gekürzt mit 124:

$$H_2S_{4,4}O_{5,8}+4{,}8\,H_2S = 9{,}2\,S+5{,}8\,H_2O.$$

Diese Gleichung läßt sich ohne große Korrektur abrunden auf:

$$H_2S_{4,4}O_6+5\,H_2S = 9{,}4\,S+6\,H_2O.$$

Aus dieser Bestimmung läßt sich also ableiten, daß auf zwei Wasserstoffatome der angewandten Säure 5,8 oder rund 6 Sauerstoffatome kommen und demnach eine Polythionsäure vorliegt. Außerdem ergibt sich, daß die Lösung verschiedene Polythionsäuren enthält, im vorliegenden Falle 60% $H_2S_4O_6$ und 40% $H_2S_5O_6$. Obige Gleichung wäre demnach zu zerlegen in die beiden Bruttogleichungen:

$$H_2S_4O_6 + 5H_2S = 9S + 6H_2O$$
$$H_2S_5O_6 + 5H_2S = 10S + 6H_2O.\ ^1)$$

Sie stellen das Endergebnis der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Tetra- bzw. Pentathionsäure dar.

Die geringen Abweichungen von der abgerundeten Gleichung lassen sich zum Teil dadurch erklären, daß die angewandte Polythionsäurelösung nicht vollkommen rein war, man braucht den 0,26 ccm $^1/_{10}$-n-Jodlösung betragenden Jodverbrauch nur auf eine Verbindung zurückzuführen, die weniger wie 6 Atome Sauerstoff auf 2 Atome Wasserstoff enthält.

Der eben beschriebene Versuch entspricht in seinen Voraussetzungen dem Fall 2. Das Ergebnis wäre offenbar das gleiche gewesen, wenn von vornherein mehr als $2H_2S$ auf $1SO_2$ eingewirkt hätte. Der Endzustand ist also hier der gleiche wie bei Fall 1, nämlich Schwefel und Wasser. Auch hier gilt demnach hinsichtlich des Endzustandes die Gleichung $2H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O$, nur mit dem Unterschied, daß die Reaktion wesentlich schneller abgelaufen ist, wie bei Fall 1.

Fall 3. Der Reaktionsverlauf bei der Einwirkung von mehr als $1SO_2$ auf $2H_2S$ ist bereits bei den Versuchen über die Gleichgewichte teilweise beschrieben worden.

Bringt man unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen $^1/_{100}$ Gr.-Mol. H_2S zu $^1/_{100}$ Gr.-Mol. SO_2, so wird der Schwefelwasserstoff anfangs sehr rasch, dann aber mit stark abnehmender Geschwindigkeit verbraucht, nach einem Tage ist seine Konzentration belanglos. Eine geringe H_2S-Konzentration bleibt bestehen. Mit $AgNO_3$-Papier ist stets H_2S nachzuweisen,

---

[1]) Die Gleichungen bedeuten nicht den Vorgang, sondern geben nur den Zustand vor und nach einem komplizierten Reaktionsverlauf wieder. Sie werden auch von Debus angegeben.

wenn man die Zeit der Einwirkung lange genug, z. B. ein oder mehrere Tage, ausdehnt.

Die SO_2-Konzentration nimmt ebenfalls sehr rasch ab, wird jedoch nach einem Tage, d. h. mit dem Verschwinden des Schwefelwasserstoffs annähernd konstant.

Ist die SO_2-Konzentration konstant geworden, dann hat auch die Bildung der Polythionsäuren ihren Abschluß erreicht.

Die Schwefelabscheidung ist kurz nach dem Zusammentreten der Gase stark, wird aber sehr bald schwächer. Es wurden zwei gleiche Reaktionslösungen durch Zufügen von $^1/_{100}$ Gr.-Mol. H_2S innerhalb einer Minute zu $^1/_{100}$ Gr.-Mol. SO_2, gelöst in 130 ccm Wasser + 2 ccm 0,031-n-$LaCl_3$-Lösung, hergestellt. In der einen Lösung wurde 2 Minuten nach beendigtem Hinzufügen des Schwefelwasserstoffs der Schwefel abfiltriert und bestimmt. Er betrug 0,381 g. In der anderen wurde der Schwefel nach einem Tage bestimmt, er betrug 0,406 g. Bereits nach 2 Minuten hatte sich demnach 95% des nach einem Tag zur Abscheidung gelangenden Schwefels abgeschieden. Nach einem Tage ist die Schwefelabscheidung so geringfügig, daß die Reaktionslösung, falls von vornherein Lanthanchlorid zugefügt worden war, fast klar erscheint.

Im Vergleich zu den rasch verlaufenden Vorgängen zu Beginn der Reaktion ist mit dem Verschwinden des Schwefelwasserstoffs, also nach ungefähr einem Tage, Stillstand eingetreten. Als Beispiel dafür dienen die in Tabelle 7 zusammengestellten Werte. Es wurden vier gleiche Reaktionslösungen hergestellt durch Zutretenlassen von $^1/_{100}$ Gr.-Mol. H_2S zu $^1/_{50}$ Gr.-Mol. SO_2, gelöst in 130 ccm Wasser + 2 ccm 0,031-n-$LaCl_3$-Lösung, bei 20° C im Laufe von 20 Minuten. Die Kolben mit der Reaktionslösung wurden unter öfterem Schütteln in einem Wasserbad von 20° C aufbewahrt. Drei dieser Lösungen wurden nach einem Tage (I, II, III), die vierte nach 3 Tagen (IV) untersucht. Außer der überschüssigen schwefligen Säure sind als Reaktionsprodukte in der Lösung vorhanden Schwefel und beträchtliche Mengen Polythionsäuren.

Der abgeschiedene Schwefel wurde unter Luftabschluß abfiltriert und in der üblichen Weise bestimmt. Die überschüssige

schweflige Säure wurde mit Hilfe eines Stickstoffstroms unter vermindertem Druck entfernt, in Natronlauge aufgefangen, mit Brom oxydiert und als Bariumsulfat bestimmt. Die in Lösung befindlichen Polythionsäuren wurden ebenfalls mit Brom oxydiert und als Bariumsulfat bestimmt. Die Werte wurden umgerechnet auf Gr.-At. Schwefel.

Tabelle 7.

		I	II	III	IV
		nach einem Tage		nach 3 Tagen	
Gr.-At. Schwefel	abgeschieden	0,00792	0,00792	0,00773	0,00806
	als Polythionsäuren	0,01562	0,01516	0,01599	0,01534
	als übrige SO_2	0,00655	—	0,00631	0,00657

Aus der Tabelle geht hervor, daß die Reaktionslösung nach 3 Tagen im wesentlichen dieselbe Zusammensetzung hat, wie nach einem Tage.

Auftreten von Schwefelsäure.

Die nach einem Tage festgestellte Zusammensetzung der Reaktionslösung stellt nun keineswegs den Endzustand des Systems $2\,H_2S$ + mehr als $1\,SO_2$ dar, sondern nur den Abschluß einer ersten Phase im Reaktionsverlauf. Dies zeigen die folgenden Versuche.

Läßt man die Reaktionslösung 0,01 Gr.-Mol. H_2S + 0,02 Gr.-Mol. SO_2 unter vollkommenem Luftabschluß — Verschluß des Kolbens unter Quecksilber — mehrere Wochen bei Zimmertemperatur stehen, so kann man beobachten, daß sich aus der klaren Lösung weiter langsam Schwefel in feinen Flocken abscheidet. Gleichzeitig bildet sich in der Lösung H_2SO_4. Nach einem Monat sind mit Bariumchlorid beträchtliche Mengen H_2SO_4 nachzuweisen, während in den bisher untersuchten Reaktionslösungen mit Bariumchlorid keine oder nur Spuren von H_2SO_4 festgestellt werden konnten. So enthielt auch die nach 3 Tagen untersuchte Lösung IV, Tabelle 7, nur Spuren davon. Bariumchlorid ergab in einer unverdünnten Probe erst nach einigen Minuten beginnende Trübung.

Eine quantitative Bestimmung dieser H_2SO_4-Mengen als Bariumsulfat stößt auf Schwierigkeiten, da man nicht bei Siedehitze fällen darf, weil ja die Polythionsäuren dabei H_2SO_4 ab-

spalten würden. Um wenigstens angenäherte Werte zu erhalten, wurden 50 ccm der auf 300 ccm aufgefüllten, von Schwefel und schwefliger Säure befreiten Reaktionslösung mit etwas Salzsäure und Filterfaserschleim, hergestellt durch Zerschütteln eines Filters mit etwas Wasser, versetzt und dann mit Bariumchlorid bei Zimmertemperatur gefällt. Nach öfterem Durchziehen durch dasselbe Filter war die Lösung fast klar.

So wurde die Schwefelsäure bestimmt in einer Reaktionslösung (Lösung V, Tabelle 8), die genau so hergestellt war, wie die Lösung I—IV, Tabelle 7, nachdem der Kolben — Verschluß unter Quecksilber — einen Monat bei 20° C aufbewahrt worden war. Bezogen auf die Gesamtmenge enthielt sie 0,00022 Gr.-Mol. H_2SO_4. Eine andere Lösung (VI, Tabelle 8), die ebenso erhalten worden war, nur mit dem Unterschied, daß der kolloidale Schwefel erst nach einem Monat ausgefällt wurde, enthielt nach dieser Zeit 0,00026 Gr.-Mol. H_2SO_4. Es wurden außerdem in den Lösungen V und VI auf dem früher beschriebenen Wege der abgeschiedene freie Schwefel, der als Polythionsäure in Lösung befindliche Schwefel, ferner die übrig gebliebene schweflige Säure bestimmt. Tabelle 8 enthält diese Werte.

Tabelle 8.

		Lös. V	Lös. VI	Lös. VII Mittel aus I–IV	Differenz VI–VII
Gr.-At. Schwefel	abgeschieden	0,00911	0,00957	0,00791	+0,00166
	als Polythionsäuren	—	0,01363	0,01553	−0,00190
	als übrige SO_2	0,00665	0,00665	0,00651	—
	als H_2SO_4	0,00022	0,00026	0,00000	+0,00026

Unter VII sind die Mittel der entsprechenden Werte der Lösungen I—IV, Tabelle 7, angeführt. Es ergibt sich, daß im Laufe eines Monats 0,00190 Gr.-At. Polythionsäure–Schwefel aus der Lösung verschwunden sind, und sich dafür 0,00166 Gr.-At. freier Schwefel neben 0,00026 Gr.-Mol. H_2SO_4 gebildet haben. Bemerkenswert ist, daß sich die schweflige Säure in ihrer Menge so gut wie nicht geändert hat. Dieser Vorgang hat, wie es demnach scheint, nichts zu tun mit der Zersetzung der Polythionsäuren in H_2SO_4, S und SO_2 beim Erhitzen. Dafür spricht auch die folgende Tatsache:

Es stellte sich heraus, daß die Bildung von H_2SO_4 und S beim Stehen bei 20° C nur bei Gegenwart von SO_2 vor sich geht. Sie unterbleibt, wenn die übrig gebliebene schweflige Säure nach Ablauf der ersten Phase der Reaktion, also etwa nach einem Tage, aus der Lösung entfernt worden ist.

Aus einer wie oben hergestellten Reaktionslösung wurde nach einem Tage die schweflige Säure möglichst weitgehend entfernt, indem bei 35° C zweimal je 3 Stunden mit einer 17stündigen Unterbrechung (vgl. später) ein Stickstoffstrom unter vermindertem Druck durch die Lösung geleitet wurde. Nach Abfiltrieren des Schwefels unter Luftabschluß ergab eine Probe mit Bariumchlorid nach 20 Sekunden eine erkennbare Trübung. Der Kolben mit dem vollkommen klaren Filtrat wurde durch Siedenlassen an der Wasserstrahlluftpumpe bei 35° C gasfrei gemacht und dann, Verschluß unter Quecksilber, im Dunkeln bei 20° C aufbewahrt. Nach einem Tage zeigte die Lösung beginnende weiße Trübung durch Schwefel. Nach einem Monat hatte sich nur sehr wenig hellgelber Schwefel abgeschieden. Eine Probe, mit Bariumchlorid versetzt, ergab nach 3 Sekunden beginnende Trübung durch $BaSO_4$, nach einer Stunde hatte sich noch kein Bariumsulfat am Boden des Reagenzglases abgesetzt.

Ferner scheint die Bildung von H_2SO_4 um so schneller vor sich zu gehen, je größer die Konzentration der in der Reaktionslösung befindlichen schwefligen Säure ist. Stellt man sich Reaktionslösungen her, indem man $^1/_{100}$ Gr.-Mol. H_2S 1. zu 0,04 Gr.-Mol., 2. zu 0,02 Gr.-Mol., 3. zu 0,015 Gr.-Mol., 4. zu 0,01 Gr.-Mol. SO_2 unter den üblichen Bedingungen hinzutreten läßt, so geben nach einem Tage abfiltrierte Proben mit Bariumchlorid 1. nach $^1/_2$ Minute, 2. nach 2 Minuten, 3. nach 10 Minuten, 4. nach mehr als 15 Minuten beginnende Trübung durch $BaSO_4$.

Der Endzustand des Systems $2H_2S$ + mehr als $1SO_2$ (Fall 3) ist also ein anderer wie bei den Reaktionslösungen, die durch Einwirkung von mehr als $2H_2S$ auf $1SO_2$ erhalten werden. Zu den stabilen Reaktionsprodukten S und H_2O tritt hier noch H_2SO_4. In beiden Fällen treten als labiles Zwischenprodukt die Polythionsäuren auf. Bei Fall 1 und 2 reagieren sie mit H_2S voll-

ständig unter Bildung von H_2O und S, bei Fall 3 bildet sich aus ihnen unter dem Einfluß von SO_2 H_2SO_4 und S. Die Frage, wie der Mechanismus dieser Reaktion beschaffen ist, und ob die Reaktion zu einem vollständigen Verbrauch der Polythionsäuren führt, steht noch offen.

Die Nachbildung von schwefliger Säure und die Abscheidung von Schwefel beim Entfernen der schwefligen Säure aus der Reaktionslösung.

Entfernen der schwefligen Säure.

Wie bereits erwähnt, wurde die schweflige Säure aus der Reaktionslösung mit Hilfe eines Stickstoffstroms unter vermindertem Druck entfernt, in Natronlauge aufgefangen und gewichtsanalytisch bestimmt. Abb. 6 zeigt die dabei benutzte Anordnung. Der Stickstoff wird der mit Reduzierventil ver-

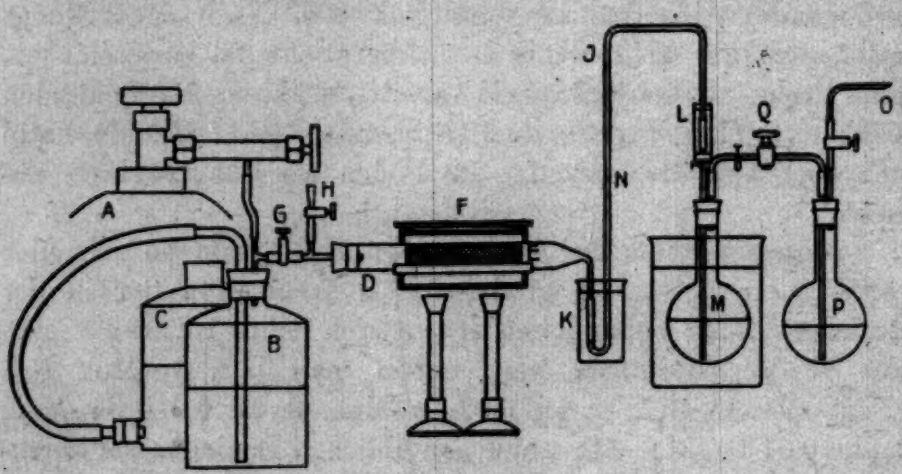


Abb. 6.

sehenen Stahlflasche *A* entnommen. *B* und *C* sind zwei zur Hälfte mit Wasser gefüllte und miteinander kommunizierende Flaschen, die als Puffer dienen. Der Stickstoff tritt zur Befreiung von Sauerstoff durch das im Ofen *F* erhitzte schwer schmelzbare Rohr *D* mit der Spirale aus Kupferdrahtnetz *E*. Zur Reduktion der Kupferspirale kann man nach Schließen des Quetschhahns *G* einen Wasserstoffstrom durch *H* eintreten lassen. Durch die Kapillare *J* tritt der Stickstoff in den Kolben *M*. Die Kapillare ist bei *N* bis auf einen sehr dünnen

Kanal verengt. Während bis zu dieser Stelle der Stickstoff unter annähernd Atmosphärendruck steht, herrscht von hier ab, als Wirkung der bei *O* angeschlossenen Wasserstrahlluftpumpe, stark verminderter Druck. Der Kolben *M*, der die unter Luftabschluß vom Schwefel abfiltrierte und von schwefliger Säure zu befreiende Reaktionslösung enthält, befindet sich in einem Wasserbad von 35° C. Die Gummiverbindungen *K* und *L* befinden sich unter Wasser. Die Verengung bei *N* ist so bemessen, daß die Reaktionslösung in *M* durch den zufolge der Volumvergrößerung nunmehr sehr lebhaften Gasstrom in heftiger Bewegung gehalten wird. Die mitgeführte schweflige Säure wird im Kolben *P*, in dem eine Lösung von 2,5 g reinem Ätznatron in 100 ccm Wasser vorgelegt ist, trotz der lebhaften Durchströmung völlig absorbiert. Versuche ergaben, daß in einem zweiten vorgelegten Kolben mit Natronlauge nach der Oxydation durch Brom keine Schwefelsäure nachweisbar ist. Um beim Abstellen der Wasserstrahlluftpumpe ein Zurücksteigen von *P* nach *M* zu verhindern, wird zuvor der Hahn *Q* geschlossen. Durch den Gummistopfen des Kolbens *M* diffundierender Luftsauerstoff wird durch den im Kolbenhals aufwärts steigenden Gasstrom sofort mit weggeführt und gelangt nicht in die Reaktionslösung. Zur Bestimmung der schwefligen Säure wird die sulfithaltige Natronlauge des Kolbens *P* mit Brom oxydiert, und nach dem Ansäuern mit Salzsäure die Schwefelsäure als Bariumsulfat gefällt und gewogen.

Das eben beschriebene Verfahren gründet sich darauf, daß die mitgeführte SO_2-Menge vom Druck des in der Zeiteinheit mit der Lösung in Berührung kommenden Stickstoffstromes unabhängig ist. Es hat den Vorteil, daß nur wenig Stickstoff verbraucht wird und von Sauerstoff zu befreien ist. Andernfalls würde der Ofen *F* sehr große Dimensionen erhalten müssen. Außerdem tritt im Kolben *M* Sieden im Vakuum ein, was die Wirkung des Stickstoffstromes unterstützt.

Nachbildung von schwefliger Säure.

Der Stickstoffstrom sollte die Reaktionslösung möglichst weitgehend von schwefliger Säure befreien. Ein in der Lösung verbleibender Rest sollte durch Titrieren mit Jodlösung bestimmt und als Korrektionsgröße eingesetzt werden.

Als Vorversuch wurde zunächst reine SO_2-Lösung im Stickstoffstrom „abgeblasen". $^1/_{100}$ Gr.-Mol. SO_2 wurden in 130 ccm Wasser gelöst, und nach 4 Stunden Stehen in der angegebenen Weise bei 35° C 3 Stunden lang ein Stickstoffstrom durchgeleitet. 10 ccm der SO_2-Lösung verbrauchten alsdann 0,17 ccm $^1/_{100}$-n-Jodlösung. Obwohl anzunehmen war, daß die schweflige Säure aus den Reaktionslösungen, die infolge ihres Polythionsäuregehalts eine hohe H-Ionenkonzentration aufweisen, leichter zu entfernen war wie aus reinem Wasser, trat scheinbar das Gegenteil ein.

Eine Reaktionslösung, hergestellt durch Hinzutretenlassen von 0,01 Gr.-Mol. H_2S zu 0,02 Gr.-Mol. SO_2, gelöst in 130 ccm Wasser + 2 ccm 0,031-n-$LaCl_3$-Lösung, im Laufe von 20 Minuten bei 20° C, wurde nach 40 Stunden Stehen vom Schwefel befreit, und aus ihr die schweflige Säure unter gleichen Bedingungen wie oben entfernt. Nach 3 stündigem Abblasen verbrauchten 10 ccm 1,83 ccm $^1/_{100}$-n-Jodlösung. Dies deutet darauf hin, daß der Jodverbrauch nicht von SO_2 herrührt, sondern von einer anderen Verbindung, die nicht gasförmig ist. Die folgenden Beobachtungen bestätigen dies und geben einen Einblick in das weitere Verhalten dieser Verbindung.

Der Kolben mit der von SO_2 befreiten Reaktionslösung wurde leergepumpt und, Verschluß unter Wasser, aufbewahrt. Nach 16 Stunden Stehen bei 20° C verbrauchten 10 ccm 2,30 ccm $^1/_{100}$-n-Jodlösung. Das Jodreduktionsvermögen war also angestiegen. Nunmehr wurde von neuem wie vorher im Stickstoffstrom abgeblasen, das Jodreduktionsvermögen war alsdann erheblich gesunken: 10 ccm der Lösung verbrauchten 0,47 ccm $^1/_{100}$-n-Jodlösung. Die Lösung blieb wieder unter Vakuum stehen, und nach 16 Stunden war abermals ein Anstieg des Jodverbrauchs festzustellen, und zwar ein geringerer wie vorher: 10 ccm verbrauchten 0,57 ccm $^1/_{100}$-n-Jodlösung.

Die Erscheinungen sind die gleichen, wenn man statt bei 35° bei 20° C abbläst. Bei diesem Versuch wurden gleich zusammengesetzte Reaktionslösungen wie vorher benutzt. Aus der einen (Lösung I, Tabelle 9) wurde der Schwefel nicht durch Lanthanchlorid ausgefällt. Aus Lösung I wurde die schweflige Säure 40 Stunden, aus Lösung II 24 Stunden nach Zusammen-

treten von H_2S und SO_2 erstmalig abgeblasen. Vor und nach dem Abblasen wurden jedesmal 5 ccm zur Bestimmung des Jodverbrauchs entnommen und mit $^1/_{100}$-n-Jodlösung titriert. Die Werte sind in Tabelle 9 zusammengestellt und in Abb. 7 graphisch aufgetragen.

Tabelle 9.

Lösung I			Lösung II		
Dauer des Abblasens Stunden	Dauer des Stehenlass. Stunden	5 ccm = ccm $^1/_{100}$-n-Jodlösg.	Dauer des Abblasens Stunden	Dauer des Stehenlass. Stunden	5 ccm = ccm $^1/_{100}$-n-Jodlösg.
$2^1/_4$		2,14	2		2,26
	48	3,59		16	3,34
$2^1/_4$		0,35	$2^1/_4$		0,65
$2^1/_4$		0,33	$^1/_2$		
$2^1/_4$		0,35		$2^1/_2$	0,70
	18	0,47	2		0,49
$2^1/_4$		0,17		16	0,63
			$1^1/_2$		0,26

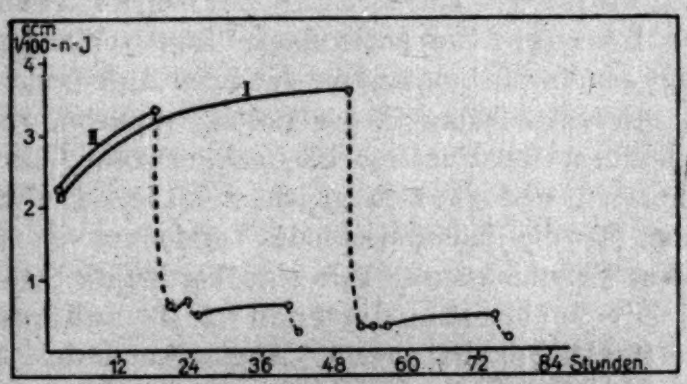


Abb. 7. Verlauf des Reduktionsvermögens
——— beim Stehenlassen, – – – – beim Abblasen.

Setzt man das abwechselnde Abblasen und Stehenlassen fort, so verbraucht die Reaktionslösung schließlich kein Jod mehr, und enthält dann nur noch die Polythionsäuren.

Die schnelle Abnahme des Jodreduktionsvermögens zu Beginn eines jeden erneuten Abblasens rührt daher, daß schweflige Säure mit weggeführt wird, die sich beim Stehenlassen von neuem aus der Lösung gebildet hat. Nun ist die Zunahme des Jodverbrauchs während der einzelnen Unter-

brechungen im Abblasen proportional dem Jodverbrauch zu Beginn der Unterbrechung, gleiche Zeiten vorausgesetzt. Enthält die Lösung nichts mehr von dem jodreduzierenden Körper, so unterbleibt auch jede Nachbildung von SO_2, wie die mit Jodlösung titrierten Proben zeigten. Daraus geht hervor, daß die Nachbildung von SO_2 auf Zersetzung des jodreduzierenden, im Stickstoffstrom nicht flüchtigen Körpers beruht, von dem ein Molekül weniger Jod verbraucht wie ein Molekül SO_2. Und zwar verbraucht es halb so viel, denn die Abnahme des Jodverbrauchs zu Beginn des Abblasens ist annähernd doppelt so groß wie die Zunahme während der vorhergehenden Unterbrechung. Die Werte für die Abnahme fallen etwas größer aus, weil beim Titrieren vor Beginn des Abblasens die im Gasraum befindlichen SO_2-Mengen nicht mit erfaßt werden, und weil während des darauffolgenden Abblasens bereits neue Zersetzung des nicht flüchtigen Körpers eintritt.

Die Ursache des Zerfalls der jodreduzierenden Verbindung ist die Entfernung der schwefligen Säure aus der Lösung. Die nach einem Tage vorhandene Konzentration der Verbindung ändert sich beim Aufbewahren nicht, falls die schweflige Säure in der Lösung verbleibt. So zeigte eine nach einem Monat untersuchte Reaktionslösung die gleichen Erscheinungen, und zwar in gleichem Maße. Die Existenzbedingung für die jodreduzierende Verbindung ist demnach neben dem Polythionsäuregehalt eine bestimmte SO_2-Konzentration. Die Verbindung ist eben völlig anderer Natur wie die S. 118 beschriebene. Abgesehen davon, daß jene Jodlösung nicht reduzierte, bildete sich bei ihrem „Zerfall“ außer SO_2 noch H_2S, an welche beiden Verbindungen ihr Bestehen geknüpft war. Diese läßt bei ihrer Zersetzung keinen Schwefelwasserstoff entstehen, ebensowenig wie sie von einer H_2S-Konzentration abhängig ist.

Abscheidung von Schwefel beim Entfernen der schwefligen Säure.

Die Nachbildung von SO_2 ist begleitet von einer Schwefelabscheidung. Sowohl beim Abblasen der schwefligen

Säure, als auch während der Unterbrechungen ist dies zu beobachten.

Eine Reaktionslösung, hergestellt durch Hinzufügen von 0,01 Gr.-Mol. H_2S zu 0,015 Gr.-Mol. SO_2, gelöst in 130 ccm Wasser + 2 ccm 0,031-n-$LaCl_3$-Lösung, bei 20° C im Laufe von 20 Minuten wurde nach 24 Stunden vom Schwefel unter Luftabschluß abfiltriert.

Bei 20° C wurde zweimal 2 Stunden mit einer 10stündigen Unterbrechung die schweflige Säure im Stickstoffstrom abgeblasen. Kurz nach Beginn des Abblasens trübte sich die Lösung und alsbald fielen reichliche Mengen flockigen, graugelben Schwefels aus. Nach beendetem Abblasen wurde der Schwefel abfiltriert. Er betrug 0,0121 g. Dieselbe Reaktionslösung, unberührt gelassen, hätte in der gleichen Zeit viel geringere Mengen Schwefel abgeschieden, wie aus Tabelle 7 hervorgeht. Die sich abscheidenden Mengen sind so geringfügig, daß die Lösung fast klar erscheint. Der Anlaß zu obiger Schwefelabscheidung ist offenbar die Verringerung der SO_2-Konzentration. Wie es scheint, genügt schon eine verhältnismäßig geringe Erniedrigung, um die Schwefelabscheidung auszulösen. So bewirkt z. B. die beim Filtrieren eingetretene Vergrößerung des Gasraumes, daß einige Minuten nach beendigtem Filtrieren die ursprünglich völlig klare Lösung sich trübt und in den folgenden Stunden etwas Schwefel abscheidet.

Der Kolben mit der von obigen 0,0121 g Schwefel abfiltrierten Lösung wurde evakuiert und — Verschluß unter Wasser — bei 20° C aufbewahrt. Nach etwa 10 Minuten begann sich die Lösung zu trüben und es fiel von neuem Schwefel aus. Er wurde nach 24 Stunden abfiltriert und bestimmt: 0,0049 g. Das Abblasen wurde in derselben Weise wie vorher wiederholt. Es schied sich dabei wiederum Schwefel ab, und zwar 0,0014 g. Die Schwefelmengen entsprechen also ungefähr den jeweils nachgebildeten SO_2-Mengen, bei jedem erneuten Abblasen werden sie immer geringer, und es hat den Anschein, als ob diese Schwefelabscheidung mit dem Vorhandensein des jodreduzierenden Körpers in Zusammenhang steht.

Nun konnte gezeigt werden, daß eine Erhöhung der SO_2-Konzentration diese Schwefelabscheidung verhindert, und sogar zu einer Umkehrung der Vorgänge führt.

Zu der nach dem zweiten Abblasen vom Schwefel (0,0014 g) befreiten Reaktionslösung wurden 0,005 Gr.-Mol. SO_2 zugefügt. Selbst nach 32 Stunden Stehen unter Luftabschluß trat nicht die geringste Trübung durch Schwefel ein. Als darauf zweimal je 2 Stunden mit einer 10stündigen Unterbrechung ein Stickstoffstrom durchgeleitet wurde, schieden sich 0,0044 g Schwefel ab. Infolge der Einwirkung der schwefligen Säure ist also nicht nur die Schwefelabscheidung ausgeblieben, sondern die Reaktionslösung ist hinsichtlich ihres Vermögens, Schwefel abzuscheiden, ungefähr in den Zustand nach Beendigung des ersten Abblasens zurückversetzt worden.

Daß die Schwefelabscheidung bei Erhöhung der SO_2-Konzentration unterbleibt, steht nicht im Widerspruch mit der früher gemachten Beobachtung, daß gerade die Gegenwart von SO_2 die Bildung von S und H_2SO_4 zur Folge hat. Denn dieser Vorgang, der sich ja schon durch das gleichzeitige Auftreten von H_2SO_4 von jenem unterscheidet, verläuft so langsam, daß er sich in 32 Stunden noch nicht geltend macht.

Die obigen Erscheinungen zeigt nun auch eine einen Monat alte Reaktionslösung: Eine weitere Andeutung, daß die Schwefelabscheidung mit dem jodreduzierenden Körper zusammenhängt.

Nach diesen Versuchsergebnissen hätte man also ein Gleichgewicht anzunehmen, einerseits bedingt durch die schweflige Säure, andererseits durch die Verbindung, die die Schwefelabscheidung hervorruft und wahrscheinlich mit dem jodreduzierenden Körper identisch ist. Die übrigen Komponenten des Gleichgewichts wären in den Bestandteilen des Polythionsäuregemisches (vgl. später) zu suchen. Das Gleichgewicht ist mithin ganz anderer Art wie das eingangs beschriebene: Es besteht auch, ohne daß H_2S in der Lösung vorhanden ist.

Der elementare Schwefel scheint sich an dem Gleichgewicht nicht zu beteiligen, denn es gelingt nicht, bereits abgeschiedenen Schwefel, selbst wenn er noch so fein verteilt ist, durch Zugabe von SO_2 wieder zur Lösung zu bringen. Auch kolloidaler Schwefel verhält sich nicht anders. Dementsprechend ist auch die Einwirkung einer reinen SO_2-Lösung auf Schwefel so geringfügig, daß sie für die obigen Vorgänge nicht in Frage

kommen kann. Dies geht aus folgendem Versuch hervor: 3 g Schwefel (von der Chem. Fabrik Hönningen, dargestellt durch unvollständige Verbrennung von H_2S) wurden fein zerrieben, mit Wasser gewaschen und in einer Lösung von 0,01 Gr.-Mol. SO_2 in 130 ccm Wasser unter Luftabschluß suspendiert. Nach 36 Stunden Stehen bei Zimmertemperatur wurde wie früher abfiltriert und im Stickstoffstrom abgeblasen. Es trat dabei nicht die geringste Trübung durch Schwefel ein. Der nach dem Abblasen verbleibende Jodverbrauch war der einer reinen SO_2-Lösung. Die Lösung schien Spuren von Polythionsäuren zu enthalten.

Aus den eben beschriebenen Versuchen folgt, daß der mit der schwefligen Säure im Gleichgewicht befindliche (jodreduzierende) Körper die Schwefelabscheidung indirekt bewirkt.

Ähnliche Erscheinungen beim Zerfall der freien Thioschwefelsäure.

Der Versuch, die Zusammensetzung des jodreduzierenden Körpers zu ermitteln, erscheint aussichtslos. Jedoch ist der Körper durch sein Verhalten genau charakterisiert: Er ist eine leicht zersetzliche, nicht flüchtige, in Wasser lösliche Verbindung, die Jodlösung reduziert; und zwar verbraucht ein Molekül halb so viel Jod wie 1 Molekül SO_2. Dabei führt die Zersetzung des Körpers leicht zur Bildung von SO_2 und S. Dies legt die Vermutung nahe, daß man es hier mit der freien Thioschwefelsäure zu tun hat.

Säuert man Thiosulfat an, so setzt nach einer bestimmten Zeit plötzlich Schwefelabscheidung ein, indem gleichzeitig schweflige Säure auftritt. Man nimmt an, daß sich die frei gemachte Thioschwefelsäure zu diesem Zeitpunkt zu zersetzen beginnt. Die Abhängigkeit der Zeiten bis zum Eintritt der Trübung von verschiedenen Versuchsbedingungen hat Landolt[1]) untersucht. Er nennt diese Zeiten die Existenzdauer der Thioschwefelsäure. Im Gegensatz dazu sind v. Oettingen[2]) und Holleman[3]), die sich ebenfalls in physikalisch-chemischer

[1]) Ber. 16, 2958 (1883).
[2]) Z. f. physik. Chem. 33, 1 (1900).
[3]) Z. f. physik. Chem. 33, 500 (1900).

Richtung mit diesem Gegenstand befaßt haben, der Ansicht, daß die Zersetzung der frei gemachten Thioschwefelsäure sofort beginne, der abgeschiedene Schwefel müsse sich erst zu sichtbaren Teilchen vereinigen. Die Zersetzungsprodukte sind sehr mannigfaltig und die Vorgänge, nach denen sie sich bilden, sehr kompliziert, wie die Untersuchungen von Vaubel[1]) und Vortmann[2]) zeigen. Für gewöhnlich bildet sich bei der Zersetzung vorwiegend S und SO_2. Es kann jedoch auch H_2S auftreten, wenn man zum Freimachen bestimmte Säuren, z. B. HCN, benutzt. Bei Siedehitze verläuft die Zersetzung nach der Gleichung:

$$H_2S_2O_3 + H_2O \longrightarrow H_2S + H_2SO_4.$$ [3])

Ferner tritt durch Sekundärreaktion Bildung von Polythionsäuren ein.[4]) „Schließlich sind, wie aus den angeführten Arbeiten hervorgeht, die Veränderungen, die in einer Thiosulfatlösung nach Zusatz einer Säure vor sich gehen, umkehrbar." Die Zersetzung ist mithin keine vollständige, wenn die Zersetzungsprodukte zurückgehalten werden.

Nach diesen Angaben würde bis zu einem gewissen Grade der Endzustand einer angesäuerten Thiosulfatlösung dem des Systems $H_2S + SO_2$ gleichen, bestimmte Versuchsbedingungen vorausgesetzt. Der folgende Versuch bestätigt dies.

Zu einer Lösung von 0,01 Gr.-Mol. $Na_2S_2O_3.5H_2O$ (von Kahlbaum zur Analyse mit Garantieschein) in 90 ccm Wasser, die sich in einem evakuierten 250 ccm-Kolben befand, wurden 2 ccm 0,031-n-$LaCl_3$-Lösung und darauf bei 20° C die äquivalente Menge Salzsäure (38,0 ccm 0,535-n-HCl) unter Luftabschluß mit einem Male zugefügt. Nach 10 Sekunden Schütteln trat plötzlich gelbe, im durchfallenden Licht blau erscheinende Trübung ein. Nach 10 Minuten begann sich diese zu plastischen tiefgelben Aggregaten zu verdichten, die nach 14 Stunden zusammengeflossen und zu einem einzigen harten Stück weißgelben Schwefels erstarrt waren. Der später ausgeschiedene Schwefel lagerte darüber als feinflockiger Niederschlag. Die Lösung war völlig klar. Nach weiteren 24 Stunden, wobei sich am Aussehen der Lösung nichts änderte, wurde vom Schwefel

[1]) Ber. 22, 1686 (1889). [2]) Ber. 22, 2307 (1889).
[3]) Colson, Ber. 13, 1859 (1880).
[4]) Colefax, Journ. chem. Soc. 61, 1083 (1892).

unter Luftabschluß abfiltriert. Im ursprünglich klaren Filtrat trat nach 5 Minuten eine schwach gelbliche Trübung ein, die im Laufe von 3 Stunden nicht merklich zunahm. Die Lösung wurde darauf zur Entfernung der schwefligen Säure in der üblichen Weise abgeblasen, zunächst $1^1/_2$ Stunde bei 20° C. Bereits nach $^1/_4$ Stunde hatten sich beträchtliche Mengen feinkörnigen Schwefels abgeschieden. Das Abblasen wurde noch weitere $2^1/_2$ Stunden bei 35° C fortgesetzt. 5 ccm der Lösung verbrauchten alsdann 2,60 ccm $^1/_{100}$-n-Jodlösung. Die Lösung blieb darauf 14 Stunden unter Stickstoffatmosphäre bei 20° C stehen. 5 ccm verbrauchten jetzt 3,07 ccm $^1/_{100}$-n-Jodlösung, ein Wert, der nach erneutem 2 stündigen Abblasen auf 1,61 ccm sank, um nach einer darauffolgenden eintägigen Unterbrechung wieder auf 1,80 ccm anzusteigen.

Der Gehalt an Polythionsäuren wurde auf folgendem Wege nachgewiesen: 1 ccm der Lösung wurde mit ca. 5 ccm $^1/_5$-n-NaOH zum Sieden erhitzt, wobei vorhandene Polythionsäuren zu Natriumthiosulfat verseift werden. Nach dem Abkühlen wurde mit Salzsäure angesäuert und sofort mit Jod titriert. Es wurden verbraucht 1,46 ccm $^1/_{100}$-n-Jodlösung, während zur Oxydation von 1 ccm der nicht verseiften Lösung 0,21 ccm genügten. Im übrigen waren in der Lösung des zersetzten Thiosulfats noch Spuren von H_2SO_4 nachzuweisen.

Dieser Versuch ergibt also eine weitgehende Übereinstimmung der Beschaffenheit einer zersetzten Thiosulfatlösung mit der einer Reaktionslösung, ausgehend von H_2S und SO_2, vor allem hinsichtlich des Gleichgewichts, das beim Entfernen der schwefligen Säure zur Geltung kommt. Da nun das Gleichgewicht hier der Betätigung der Thioschwefelsäure zuzuschreiben ist, wird es wahrscheinlich, daß der jodreduzierende Körper, der ja dasselbe Gleichgewicht bedingt, mit Thioschwefelsäure identisch ist.

Ferner zeigt der Versuch, daß aus Thioschwefelsäure Polythionsäuren entstehen, und es ist anzunehmen, daß auch die bei der Einwirkung von H_2S auf SO_2 auftretenden Polythionsäuren sich auf dem Wege über die Thioschwefelsäure bilden.

Nach früheren Versuchen war das Entstehen der Polythionsäuren auf die Einwirkung von SO_2 auf die primär ge-

bildeten Körper H_2SO und H_2SO_2 zurückzuführen. Das Zwischenprodukt wäre nach obigen Versuchsergebnissen die Thioschwefelsäure, die man sich nach der Gleichung:

$$H_2SO + H_2SO_3 \longrightarrow H_2O + H_2S_2O_3$$

entstanden denken kann.

Einfluß der SO_2-Konzentration auf die Mengen der Reaktionsprodukte.

Läßt man gleiche Mengen H_2S zu SO_2-Lösungen von verschiedener Konzentration treten, so müssen die Reaktionslösungen nach Verbrauch des Schwefelwasserstoffs verschiedene Zusammensetzungen aufweisen, in denen der Einfluß der SO_2-Konzentration auf die Mengen der einzelnen Reaktionsprodukte zum Ausdruck kommt.

Als Bestandteile, die zu bestimmen sind, kommen in Frage:

1. der abgeschiedene Schwefel,
2. die übrig gebliebene schweflige Säure,
3. die vermutliche Thioschwefelsäure,
4. die Polythionsäuren.

Bisher ist die Zusammensetzung der Polythionsäuren außer Betracht gelassen worden. Von einer Anwendung der angegebenen qualitativen Reaktionen[1]), die für die reinen Salze gelten mögen, auf die vorliegenden Reaktionslösungen wurde Abstand genommen, da sich in diesem vermutlich einzelne Polythionsäuren im Gleichgewicht befinden und außerdem Thioschwefelsäure zugegen ist. Quantitative Bestimmungsmethoden sind nicht bekannt. Man kann jedoch einen Schluß auf ihre Zusammensetzung ziehen, wenn man das Verhältnis von Wasserstoff zum Schwefel bestimmt, d. h. die Acidität und den in Lösung befindlichen Schwefel nach Entfernen der schwefligen Säure.

Bestimmungsmethoden.

Die Bestimmung der zur gleichen SO_2-Konzentration gehörigen Werte wurde jedesmal an ein und derselben Lösung ausgeführt. Das Verfahren war folgendes:

---

[1]) Debus, Ann. Chem. 244, 76 (1888); Hertlein, Z. f. physik. Chem. 19, 289 (1896); vgl. auch Chem. Centr. 1907, II, S. 1115.

a) Zunächst wurde der abgeschiedene Schwefel nach der oben beschriebenen Methode abfiltriert und bestimmt.

Das durch Waschwasser von 130 ccm auf 180—190 ccm verdünnte Filtrat wurde auf die früher beschriebene Weise von SO_2 befreit. Der Stickstoffstrom wurde zweimal je zwei Stunden durch die auf 35° C erwärmte Lösung geleitet. Dazwischen lag eine 12 stündige Unterbrechung, während der die Lösung sich auf Zimmertemperatur abkühlte. Aus Gewichtsbestimmungen des Kolbens mit der Lösung *b*) vor und *e*) nach dem Abblasen ergab sich die mit dem Stickstoffstrom überdestillierte Wassermenge, die ein ungefähres Maß für den Grad der Einwirkung des Stickstoffstromes abgibt.

d) Sofort nach beendetem Abblasen wurde der während des Abblasens abgeschiedene Schwefel abfiltriert, dessen Menge besonders ermittelt wurde.

e) Die zur Absorption der schwefligen Säure vorgelegte Natronlauge wurde jedesmal durch Lösen der dreifachen zur Bindung erforderlichen Menge reinen Ätznatrons in ca. 100 ccm Wasser hergestellt. Die Natriumsulfitlösung wurde auf 500 ccm aufgefüllt, 100 ccm abpipettiert und mit überschüssigem Bromwasser oxydiert. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Verkochen des Bromüberschusses wurde mit Bariumchlorid gefällt. Von den verschiedenen im Gebrauch befindlichen Fällungsmethoden wurde die folgende benutzt: Das Volumen der zu fällenden Na_2SO_4-Lösung beträgt für je 0,1 g $BaSO_4$ 50 ccm. Die $BaCl_2$-Lösung hat das gleiche Volumen und kann 50 bis 100% überschüssiges Bariumchlorid enthalten. Die Na_2SO_4-Lösung wird zum Sieden erhitzt, etwas Filterfaserschleim zugesetzt, und darauf die gleichfalls siedend heiße $BaCl_2$-Lösung in Portionen zugefügt. Das Bariumsulfat krystallisiert dann an den Filterfasern aus, an den Wandungen des Becherglases setzt sich nichts ab. Die Fällung, die über Nacht stehen bleibt, kann dann leicht aufs Filter gebracht und heiß ausgewaschen werden. Nach dem Naßveraschen wird 5 Minuten oxydierend geglüht. Eine Reduktion infolge der beigemengten Filterfasern tritt nicht ein.

f) Unmittelbar nach dem Abfiltrieren des beim Abblasen abgeschiedenen Schwefels wurde das Filtrat mit CO_2-freiem Wasser (vgl. später) auf 300 ccm aufgefüllt und 25 ccm davon

mit einer 0,00720-n-Jodlösung titriert, zur Bestimmung der nichtflüchtigen, wahrscheinlich mit Thioschwefelsäure identischen Verbindung. Die Jodlösung war verglichen mit einer ca. $^1/_{100}$-n-$Na_2S_2O_3$-Lösung, die ihrerseits durch genaues Verdünnen mit CO_2-freiem Wasser einer mit abgewogenem Jod eingestellten $^1/_{10}$-n-$Na_2S_2O_3$-Lösung erhalten worden war. Für die spätere Auswertung der Analysenergebnisse wurde jeder Wert mit seiner Genauigkeit versehen. Die in den folgenden Tabellen angegebenen Fehlergrenzen bedeuten den maximalen Fehler, d. h. bei mehreren gleich sorgfältig ausgeführten Bestimmungen würde kein Wert über die angegebenen Grenzen hinausfallen. Die Fehler beziehen sich immer auf die letzte Dezimalstelle des Wertes. So war die Genauigkeit der Jodlösung ± 2, d. h. die Lösung war 0,00720 $\pm$ 2-normal. Insbesondere wurden für die titrimetrischen Bestimmungen folgende Fehler eingesetzt: Als größte Teilungsfehler wurden angenommen: für 0–4 ccm $\pm$0,01 ccm, für 4–10 ccm $\pm$0,02 ccm, für 10–25 ccm $\pm$0,03 ccm, über 25 ccm $\pm$0,04 ccm. Die Einzelablesung war auf $\pm$0,01 ccm genau. War also das an der Bürette abgelesene Volumen z. B. 7,20 ccm, so addierten sich folgende Fehler:

7,20 ccm	
$\pm$0,02 „	Fehler der Lösung
$\pm$0,02 „	doppelter Ablesefehler
$\pm$0,02 „	Teilungsfehler
7,20 $\pm$ 6 ccm	absoluter Wert der zu bestimmenden Größe.

An den abgelesenen Volumen wurde erforderlichenfalls die Temperaturkorrektion angebracht. Die Ablesungen erfolgten nach 3 Minuten Wartezeit.

g) Im Anschluß an die Bestimmung des Jodverbrauchs wurden von der Polythionsäurelösung weitere 200 ccm abpipettiert, an denen die Acidität durch Titrieren mit einer 0,2420 $\pm$ 3-n-$Ba(OH)_2$-Lösung unter Anwendung von Phenolphtalein als Indicator festgestellt wurde. Die $Ba(OH)_2$-Lösung wurde einer Bürette, die durch einen unteren Zufluß mit der Vorratsflasche verbunden war, entnommen. Sie war mit einer CO_2-freien $^1/_4$-n-HCl verglichen, die mit Soda eingestellt war. Die Soda war wie folgt hergestellt: In 500 ccm Wasser von 80° C wurde 120 g Natriumbicarbonat eingetragen, wobei ein kleiner Teil ungelöst blieb. Nach dem Filtrieren wurde aus-

krystallisieren gelassen. Die Krystalle von $Na_2CO_3.NaHCO_3.2H_2O$ wurden abgesaugt, dreimal mit wenig kaltem Wasser gewaschen und im Trockenschrank eine Stunde bei 90—100° C getrocknet, worauf sie zu einem gleichmäßigen Pulver zerdrückt und weitere 2 Stunden auf 120—130° C erhitzt wurden. Die Soda enthielt dann noch 0,7% Feuchtigkeit. Für die Einstellung wurden 0,4 g im Platintiegel auf einem Sandbad $^1/_2$ Stunde auf 270—280° C erhitzt. Nach erfolgter Wägung wurde die Einstellung der Salzsäure in einer Platinschale mit Rosolsäure als Indicator bei Siedehitze ausgeführt. Drei Bestimmungen ergaben für die Salzsäure:

0,24893-n, 0,24892-n, 0,24886-n.

Die Salzsäure war demnach 0,2489 ± 1-normal. Der Einfluß des Luftauftriebs beim Wägen der Soda, der berücksichtigt wurde, liegt bereits außerhalb der Fehlergrenze dieser sehr genauen Methode. Der Vergleich mit der $Ba(OH)_2$-Lösung unter Benutzung der gleichen Bürette und des gleichen Meßbereichs ergab für die $Ba(OH)_2$-Lösung:

0,2417-n, 0,2419-n, 0,2422-n, 0,2422-n,

im Mittel 0,2420 ± 3-normal.

An den von 200 ccm der Polythionsäurelösung zum Neutralisieren verbrauchten Mengen $Ba(OH)_2$-Lösung, die unter g), Tabelle 10, angeführt sind, waren folgende Verbesserungen anzubringen: Das der Lösung ursprünglich zugefügte Lanthanchlorid wird durch Barythydrat nach der Gleichung:

$$2LaCl_3 + 3Ba(OH)_2 = 3BaCl_2 + 2La(OH)_3$$

ausgefällt. 2 ccm der Lanthanchloridlösung verbrauchten 0,26 ccm $Ba(OH)_2$-Lösung. Von den unter *g*) angeführten Werten sind daher $\frac{0{,}26 \cdot 2}{3} = 0{,}18$ ccm abzuziehen. Das zum Auffüllen auf 300 ccm benutzte Wasser war durch Kochen von CO_2 befreit worden. Nach dem Abkühlen enthielt es jedoch wieder kleine Mengen CO_2, die einen geringen Verbrauch von $Ba(OH)_2$-Lösung bedingten, dieser wurde jedesmal an 100 ccm festgestellt. Die unter *h*) angegebenen Werte sind ebenfalls von *g*) abzuziehen. Ferner enthielt der ausgefällte Schwefel, wie früher festgestellt war, Lanthansalze, die eine geringe Menge $Ba(OH)_2$ verbrauchten.

Die in Frage kommenden unter *i*) aufgeführten Korrektionsgrößen sind zu *g*) zu addieren. Nun werden die Polythionsäuren durch Alkali verseift unter Bildung von Thiosulfat. Um festzustellen, ob etwa dies bereits beim Neutralisieren mit verdünnter $Ba(OH)_2$-Lösung eintritt, wurde nach dem Titrieren mit $Ba(OH)_2$ nochmals der Jodverbrauch bestimmt, nachdem die Lösung mit einem Tropfen verdünnter Salzsäure angesäuert worden war. Eine Zunahme des Jodverbrauchs müßte eingetretene Verseifung anzeigen. Die aus den unter *k*), Tab. 10, angegebenen Jodmengen auf die Gesamtlösung berechneten Werte k_1, Tab. 11) ergeben merkwürdigerweise teils eine geringe Zunahme, teils eine Abnahme, und es scheinen dabei gesetzmäßige Beziehungen zur Zusammensetzung der Lösung zu bestehen.

l) Schließlich wurden der Polythionsäurelösung 25 ccm zur Bestimmung des in Lösung befindlichen Schwefels entnommen, die mit Bromwasser oxydiert wurden. Dieses wurde mit einem Male zugegeben, da sich sonst der vorübergehend freiwerdende Schwefel zu größeren Teilchen zusammenballen kann, die schwer vom Brom angegriffen werden. Nach Verkochen des Bromüberschusses wurde der Schwefel als Bariumsulfat bestimmt. Als Korrektionsgröße kommt hier der Schwefelgehalt der mit dem Schwefel ausfallenden Lanthanverbindungen in Betracht. Da über ihre Zusammensetzung nichts bekannt ist, wurde der Schwefelgehalt auf die Polythionsäuren und auf die übrig gebliebene schweflige Säure proportional verteilt. Die zu addierenden, für die gesamte Lösung geltenden $BaSO_4$-Mengen sind für den in Lösung befindlichen Schwefel unter *m*), für die schweflige Säure unter *n*) angeführt.

Versuchsbedingungen.

Die Reaktionslösungen, an denen die oben beschriebenen Bestimmungen ausgeführt wurden, waren auf folgende Weise erhalten worden: In 130 ccm Wasser, dem 2 ccm 0,031-n-$LaCl_3$-Lösung zugesetzt war, wurden gelöst bei

I und II	0,01	Gr.-Mol. SO_2
III	0,015	„ „
IV	0,02	„ „
V	0,03	„ „
VI	0,04	„ „

Zu diesen SO_2-Lösungen wurde bei 20° C je 0,01 Gr.-Mol. H_2S im Laufe von 20 Minuten in möglichst gleichmäßigem Strome unter ständigem Schütteln zugefügt. Lösung VII glich in ihrer Herstellung der Lösung IV. Bei diesem Versuch wurde die schweflige Säure bei 20° statt bei 35° C abgeblasen. Lösung VIII unterschied sich von IV darin, daß der Schwefelwasserstoff nicht im Laufe von 20 Minuten, sondern in einer Minute zugefügt wurde, während bei Lösung IX der Unterschied gegen IV darin bestand, daß das Lanthanchlorid erst 18 Stunden nach Zusammentreten der Gase zugegeben wurde.

Die obigen Bestimmungen wurden bei sämtlichen Versuchen 24 Stunden nach Hinzufügen des Schwefelwasserstoffs vorgenommen. Während dieser Zeit wurden die Kolben mit den Lösungen in einem Wasserbad von 20° C unter zeitweiligem Schütteln aufbewahrt. Nach früheren Versuchen war nach 24 Stunden der Schwefelwasserstoff verbraucht, und im Reaktionsverlauf im allgemeinen Stillstand eingetreten.

Versuchsergebnisse.

In Tabelle 10 sind die Analysenergebnisse zusammengestellt. Sie wurden nach Anbringung der Korrekturen *h*), *i*), *m*), *n*) auf die Gesamtmenge der Lösung umgerechnet und, ausgedrückt in Gramm-Atomen bzw. Gramm-Molekülen $\times 10^4$, zur Tabelle 11 vereinigt.

Der Tabelle 12 liegen folgende Umrechnungen zugrunde: Führt man den unter f_1 angegebenen Jodverbrauch auf die Thioschwefelsäure zurück, so bedeuten die Werte gleichzeitig die vorhandenen Gr.-Moleküle $H_2S_2O_3$ zufolge der Gleichung:

$$2J + 2H_2S_2O_3 = 2HJ + H_2S_4O_6.$$

Da 1 Gr.-Mol. $H_2S_2O_3$ 2 Gr.-At. H und 2 Gr.-At. S enthält, so müssen die entsprechenden Mengen H und S von dem in der Lösung als Säure gebundenen Wasserstoff bzw. dem in Lösung befindlichen Schwefel abgezogen werden, um die als Polythionsäure vorhandenen Mengen Wasserstoff (*w*) und Schwefel (*s*) zu erhalten. Aus den Verhältnissen dieser beiden Größen (*w* : *s*) lassen sich dann die vorhandenen Mengen $H_2S_4O_6$ und $H_2S_5O_6$ berechnen unter der Voraussetzung, daß keine andere der Polythionsäuren zugegen ist (*t* und *p*).

Tabelle 10.
Analysenergebnisse.

	Angewandte Mengen H_2S und SO_2. 0,01000 ± 5 Gr.-Mol. H_2S zugefügt zu Gr.-Mol. SO_2	a	d	l	m	e	n	g	h	i	f	k	b	c
I	0,01000 ± 3	0,3850 ± 4	0,0104 ± 3	0,1086 ± 35 ± 2		0,0963 ± 32 ± 2		7,42 ± 4	0,03	0,03 ± 2	2,49 ± 4	19,0 ± 1	187	163
II	0,01000 ± 3	0,3848 ± 4	0,0098 ± 3	0,1109 ± 35 ± 2		0,0995 ± 32 ± 2		7,47 ± 4	0,02	0,03 ± 2	2,52 ± 4	19,2 ± 1	191	164
III	0,01500 ± 5	0,3094 ± 3	0,0154 ± 3	0,2024 ± 35 ± 2		0,2109 ± 32 ± 2		13,00 ± 5	0,04	0,03 ± 2	1,97 ± 3	15,6 ± 1	186	162
IV	0,02000 ± 6	0,2405 ± 3	0,0134 ± 3	0,3016 ± 33 ± 2	—	—	—	19,17 ± 5	0,02	0,01 ± 1	1,52 ± 3	12,8 ± 1	184	161
V	0,0300 ± 1	0,1908 ± 3	0,0042 ± 2	0,4789 ± 42 ± 1	—	0,5246 ± 4	—	31,05 ± 6	0,05	0,01 ± 1	0,88 ± 3	7,60 ± 6	188	164
VI	0,0400 ± 1	0,0925 ± 3	0,0008 ± 2	0,5667 ± 5	—	—	—	38,3 ± 1	0,04	—	0,59 ± 3	3,61 ± 4	183	158
VII	0,02000 ± 6 bei 20° C abgebl.	0,2380 ± 3	0,0098 ± 3	0,3112 ± 33 ± 2	—	0,2947 ± 3	—	20,07 ± 5	0,02	0,01 ± 1	2,90 ± 4	23,7 ± 1	179	172
VIII	in 1 Min.	0,2964 ± 3	0,0062 ± 2	0,2475 ± 33 ± 2		0,3726 ± 32 ± 2		16,27 ± 5	0,02	0,03 ± 2	1,66 ± 3	18,2 ± 1	194	167
IX	ohne $LaCl_3$	0,2367 ± 3	0,0128 ± 3	0,3059 ± 38 ± 2		—	—	19,38 ± 5	0,03	0,01 ± 1	1,05 ± 3	9,48 ± 6	174	146

Tabelle 11.

Umrechnung der Analysenergebnisse nach Anbringung der Korrekturen h, i, m, n auf die Gesamtmenge der Lösung, ausgedrückt in Gr.-At. bzw. Gr.-Mol. × 10^4.

	Angewandte Mengen H_2S und SO_2. $100{,}0 \pm 5$ Gr.-Mol. H_2S zugefügt zu Gr.-Mol. $SO_2 \times 10^4$	a_1 Bis zum Entfernen der SO_2 abgeschied. Schwefel Gr.-At. S × 10^4	d_1 Während des Entfernens der SO_2 abgeschied. Schwefel Gr.-At. S × 10^4	l_1 Nach Entfernen der SO_2 in Lösung befindlicher Schwefel Gr.-At. S × 10^4	e_1 Übriggebliebene abgeblasene SO_2 Gr.-Mol. SO_2 × 10^4	g_1 Aciditat der Lösg. nach Entfernen der SO_2 Gr.-At. H × 10^4	f_1 Jodverbrauch nach Entfernen der SO_2 Gr.-At. J × 10^4	k_1 Jodverbrauch nach dem Titrieren mit $Ba(OH)_2$ Gr.-At. J × 10^4	Summe des wiedergefundenen Schwefels Gr.-At. S × 10^4
I	100,0 ± 3	120,1 ± 1	3,2 ± 1	56,0 ± 2	20,7 ± 2	26,3 ± 3	2,15 ± 4	2,05 ± 1	200,0 ± 6
II	100,0 ± 3	120,0 ± 1	3,1 ± 1	57,2 ± 2	20,1 ± 2	26,5 ± 3	2,16 ± 4	2,07 ± 1	200,4 ± 6
III	150,0 ± 5	96,5 ± 1	4,8 ± 1	104,2 ± 3	45,3 ± 2	46,5 ± 3	1,70 ± 3	1,69 ± 1	250,8 ± 7
IV	200,0 ± 6	75,0 ± 1	4,2 ± 1	155,1 ± 2	66 ± 1 [1]	68,9 ± 3	1,31 ± 3	1,39 ± 1	—
V	300 ± 1	40,8 ± 1	1,3 ± 1	246,2 ± 3	112,3 ± 2	111,9 ± 3	0,76 ± 3	0,82 ± 1	400,6 ± 7
VI	400 ± 1	28,9 ± 1	0,3 ± 1	291,3 ± 3	180 ± 2 [1]	138,1 ± 5	0,51 ± 3	0,78 ± 1	—
VII	200,0 ± 6 bei 20° C abgebl.	74,2 ± 1	3,1 ± 1	160,0 ± 2	63,1 ± 2	72,2 ± 3	2,50 ± 4	2,58 ± 1	300,4 ± 6
VIII	in 1 Min.	92,5 ± 1	1,9 ± 1	127,3 ± 2	79,9 ± 2	58,4 ± 3	1,43 ± 3	1,43 ± 1	301,6 ± 6
IX	ohne $LaCl_3$	73,8 ± 1	4,0 ± 1	157,3 ± 2	65 ± 1 [1]	69,6 ± 3	0,91 ± 3	1,02 ± 1	—

[1]) Aus der Differenz berechnet.

Tabelle 12.

Berechnung der Werte für $H_2S_4O_6$ und $H_2S_5O_6$ unter der Voraussetzung, daß keine $H_2S_5O_6$ zugegen.

	Angewandte Mengen H_2S und SO_2. 100,0 ± 5 Gr.-Mol. H_2S zugefügt zu Gr.-Mol. $SO_2 \times 10^4$	f_1 $H_2S_2O_3$ Gr.-Mol. $\times 10^4$	w Polythionsäure-Wasserstoff Gr.-At. H $\times 10^4$	s Polythionsäure-Schwefel Gr.-At. S $\times 10^4$	$w:s$	t Tetrathionsäure Gr.-Mol. $\times 10^4$	p Pentathionsäure Gr.-Mol. $\times 10^4$	e_2 Bei der Reaktion verbrauchte SO_2 Gr.-Mol. $\times 10^4$	a_1 Bis zum Entfernen der SO_2 abgeschied. Schwefel Gr.-At. S $\times 10^4$	d_1 Während des Entf. der SO_2 abgesch. Schwefel Gr.-At. S $\times 10^4$	$k_1 - f_1$ Änderg. des Jodverbr. infolge Neutr. Gr.-At. J $\times 10^4$	$c - b$ Beim Abbl. überdest. Wasser in ccm
I	100,0 ± 8	2,15 ± 4	22,0 ± 4	51,7 ± 3	2:4,70 ± 11	3 ± 1	8 ± 1	79,3 ± 5	120,1 ± 1	3,2 ± 1	−0,10	24
II	100,0 ± 3	2,16 ± 4	22,2 ± 4	52,9 ± 3	2:4,76 ± 11	3 ± 1	8 ± 1	79,9 ± 5	120,0 ± 1	3,1 ± 1	−0,09	27
III	150,0 ± 5	1,70 ± 3	43,1 ± 4	100,8 ± 4	2:4,68 ± 6	7 ± 1	15 ± 1	104,7 ± 6	96,5 ± 1	4,8 ± 1	−0,01	24
IV	200,0 ± 6	1,31 ± 3	66,3 ± 4	152,5 ± 3	2:4,60 ± 4	13 ± 1	20 ± 1	134 ± 2	75,0 ± 1	4,2 ± 1	+0,08	23
V	300 ± 1	0,76 ± 3	110,4 ± 4	244,7 ± 4	2:4,43 ± 2	32 ± 1	24 ± 1	188 ± 1	40,8 ± 1	1,3 ± 1	+0,06	24
VI	400 ± 1	0,51 ± 3	137,1 ± 6	290,3 ± 4	2:4,24 ± 3	52 ± 2	16 ± 2	221 ± 3	28,9 ± 1	0,3 ± 1	+0,27	25
VII	200,0 ± 6 bei 20° C abgebl.	2,50 ± 4	67,2 ± 4	155,0 ± 3	2:4,61 ± 3	13 ± 1	20 ± 1	137 ± 1	74,2 ± 1	3,1 ± 1	+0,08	7
VIII	in 1 Min.	1,43 ± 3	55,5 ± 4	124,4 ± 3	2:4,48 ± 4	15 ± 1	13 ± 1	120 ± 1	92,5 ± 1	1,9 ± 1	+0,00	27
IX	ohne $LaCl_3$	0,91 ± 3	67,8 ± 4	155,5 ± 3	2:4,59 ± 4	14 ± 1	20 ± 1	135 ± 2	78,8 ± 1	4,0 ± 1	+0,11	28

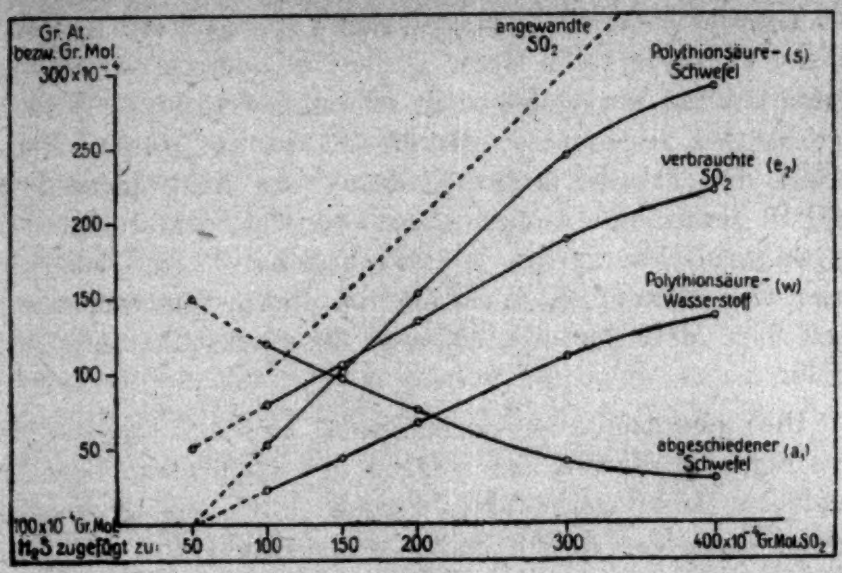

Gr. At.
bezw. Gr. Mol
300x10⁻⁴
250
200
150
100
50
angewandte SO₂
Polythionsäure-Schwefel (s)
verbrauchte SO₂ (e₂)
Polythionsäure-Wasserstoff (w)
abgeschiedener Schwefel (a₁)
100x10⁻⁴ Gr.Mol H₂S zugefügt zu
50
100
150
200
300
400x10⁻⁴ Gr.Mol SO₂

Abb. 8.

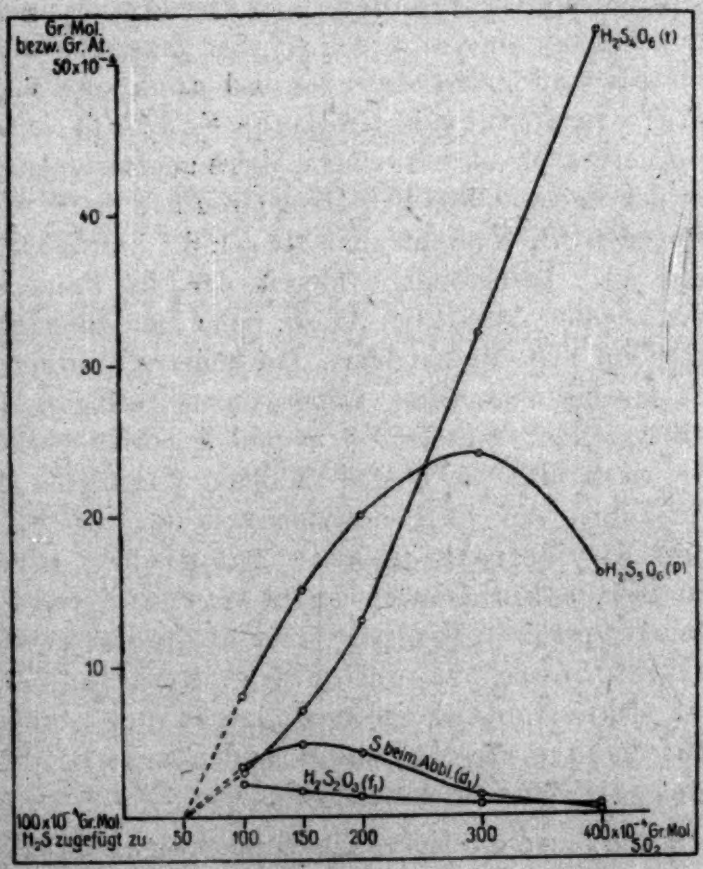

Gr. Mol
bezw. Gr. At.
50x10⁻⁴
40
30
20
10
H₂S₄O₆ (t)
H₂S₃O₆ (p)
S beim Abbl (d₁)
H₂S₂O₃ (f₁)
100x10⁻⁴ Gr.Mol H₂S zugefügt zu
50
100
150
200
300
400x10⁻⁴ Gr.Mol SO₂

Abb. 9.

Zur Übersicht sind in der Tabelle 12 die Werte a_1 und d_1 Tabelle 11 wiederholt. Unter e_2 ist die Differenz zwischen angewandter und übriggebliebener schwefliger Säure, d. h. die bei der Reaktion verbrauchte schweflige Säure, aufgeführt. Ferner enthält die Tabelle noch die durch das Neutralisieren mit $Ba(OH)_2$ verursachte Änderung des Jodreduktionsvermögens der Polythionsäurelösung ($k_1 - f_1$) und unter $c - b$ die beim Abblasen der schwefligen Säure überdestillierte Wassermenge als ungefähres Maß für die Wirkung des Stickstoffstromes beim Abblasen.

Die gesetzmäßigen Beziehungen zwischen angewandter schwefliger Säure und den Mengen der nach einem Tage entstandenen Reaktionsprodukte werden durch die graphischen Darstellungen der Abb. 8 und 9 veranschaulicht.

Mit zunehmender SO_2-Konzentration werden die Mengen des abgeschiedenen Schwefels immer geringer. Dagegen nimmt zu der als Polythionsäure gebundene Wasserstoff und dementsprechend auch der als Polythionsäure in Lösung befindliche Schwefel, womit der steigende Verbrauch an schwefliger Säure zusammenhängt. Bis zu einer der angewandten SO_2-Menge von 270×10^{-4} Gr.-Mol. entsprechenden SO_2-Konzentration steigen die drei Werte w, s, e_2 geradlinig an. Insbesondere nimmt der als Polythionsäure vorhandene Schwefel um 1 Gr.-At. zu, wenn man die angewandte SO_2-Menge um 1 Gr.-Mol. steigert. Bei höheren Konzentrationen wird der Anstieg dieser drei Größen immer geringer. Die einfache Abhängigkeit der Größen w und s gestaltet sich komplizierter, wenn man die beiden in ihnen vereinigten Bestandteile, die Tetra- und die Pentathionsäure, für sich betrachtet. Während die Tetrathionsäure mit größer werdender SO_2-Konzentration immer rascher zunimmt, um von einer bestimmten Konzentration ab der angewandten schwefligen Säure proportional anzusteigen, erreicht die erst schnell, dann immer langsamer ansteigende Pentathionsäure ein Maximum und nimmt bei höheren SO_2-Konzentrationen wieder ab.

Verlängert man die Kurven nach links bis zu ihren Schnittpunkten mit der zu 50×10^{-4} Gr.-Mol. SO_2 gehörigen Ordinate,

so stellen die auf ihr erhaltenen Abschnitte sinngemäß den Endzustand des Systems $2H_2S + 1SO_2$ dar.

Aus dem Versuch IX, bei dem sich der Reaktionsverlauf bei Gegenwart von kolloidalem Schwefel abspielte, ergeben sich keinerlei wesentliche Unterschiede gegen Versuch IV. Damit ist bewiesen, daß sich auch der kolloidale Schwefel bei der Reaktion völlig indifferent verhält. Vor allem ist nicht anzunehmen, daß er von Bestandteilen der Reaktionslösung gelöst wird, wie auch suspendierter Schwefel unter keinen Bedingungen von der Reaktionslösung aufgenommen wird. Die Reaktionslösungen zeigen vielmehr die stark ausgeprägte Neigung, bei den verschiedensten Veranlassungen Schwefel abzuscheiden. Daher kann sich die Pentathionsäure auch nicht infolge von Schwefelaufnahme durch die Tetrathionsäure gebildet haben. Es ist hervorzuheben, daß die Bildung der Pentathionsäure, wie auch die der Tetrathionsäure, ihren Abschluß erreicht hat, wenn die Gleichgewichte 1. und 2. aufgehört haben, zu bestehen.[1])

Gültigkeit der bestimmten Größen.

Mit Ausnahme der Größen für den abgeschiedenen Schwefel (a_1) stellen die Werte der Tab. 12 den Zustand der Reaktions-

[1]) Im Gegensatz zur Annahme von Debus. Nach ihm soll sich die Pentathionsäure, und zwar die Hauptmenge, noch auf einem anderen Wege bilden: Der bei der Reaktion frei werdende Schwefel soll mit der überschüssigen schwefligen Säure jene „schwache" Verbindung bilden, die der Lösung eine gelbe Farbe verleiht. Nach der Gleichung $2H_2O + 5S_2O_2 = 2H_2S_5O_6$ soll sich die Verbindung im Laufe von 1—2 Tagen zur Pentathionsäure „kondensieren". Die Verbindung S_2O_2 soll nur bei großem SO_2-Überschuß beständig sein. (Andererseits soll gerade die schweflige Säure den kolloidalen Schwefel ausfällen.) — Jedenfalls konnte festgestellt werden, daß sich die Pentathionsäure auch ohne diese Begleiterscheinungen bilden kann. — Die Bildung der Tetrathionsäure verläuft nach Debus unabhängig davon als primärer Vorgang nach der Gleichung $H_2S + 3SO_2 = H_2S_4O_6$. Der Schwefel bildet sich in der Hauptsache durch Einwirkung von H_2S auf $H_2S_4O_6$ bzw. $H_2S_5O_6$.

Die Trithionsäure soll sich dadurch bilden, daß SO_2 der primär gebildeten Tetrathionsäure Schwefel „entzieht", und dabei in S_2O_2 übergeht.

Außer diesen Gleichungen finden sich noch andere, nach denen die Polythionsäuren entstehen.

lösung nach dem Abblasen der schwefligen Säure dar. Daß das Entfernen der schwefligen Säure ein Eingriff in ein Gleichgewichtssystem ist, und in diesem gewisse Verschiebungen bewirkt, war gezeigt worden. Dies äußert sich vor allem in der Abscheidung von Schwefel. Anscheinend entsprechen die bei den einzelnen Versuchen während des Abblasens abgeschiedenen Schwefelmengen dem Umfang der jeweils eingetretenen Änderung in der Zusammensetzung. Diese ist nach dem Verlauf der Kurve d_1 (Abb. 9) bei einer Reaktionslösung, die von 150×10^{-4} Gr.-Mol. SO_2 ausging, am beträchtlichsten, während sie bei höheren als auch bei niedrigeren Konzentrationen kleiner wird. Indessen sind die Abweichungen der nach dem Abblasen gefundenen Werte von den für den Zustand vor dem Abblasen geltenden geringfügig. In der Hauptsache wird davon nur der Wert für $H_2S_2O_3$ (f_1), der zu niedrig ausfällt, berührt. Dementsprechend müßte der Wert für die verbrauchte schweflige Säure (e_2) etwas erhöht werden. Dagegen kann man nach Versuch VII, bei dem die schweflige Säure bei 20° C entfernt wurde, annehmen, daß die Änderungen in den Mengen der Tetra- bzw. Pentathionsäure während des Abblasens belanglos sind. Die Werte für $H_2S_2O_3$ sind noch mit einem weiteren Fehler behaftet, dadurch, daß sich an dem Jodverbrauch (f_1) stets geringe Mengen SO_2 beteiligen, von denen die Lösung nicht befreit werden kann, weil sie sich erneut nachbilden. Die mit dem Neutralisieren durch Barythydrat eintretenden Komplikationen sind nach den unter $k_1 - f_1$ (Tabelle 12) aufgeführten Differenzen im Jodverbrauch von ganz untergeordneter Bedeutung.

Berechnung des Verhältnisses H:O für den jodreduzierenden Körper.

Aus den analytisch bestimmten Größen e_2, g_1, w läßt sich nebenbei ein Schluß auf die Zusammensetzung der vermutlichen Thioschwefelsäure ziehen, indem man ihren Sauerstoffgehalt in folgender Weise berechnen kann:

Versuch I.	Zahlen bedeuten Gr.-Mol. bzw. Gr.-At. × 10^4.
79,3 ± 5 SO_2	wurden bei der Reaktion verbraucht. Diese enthielten
158,6 ± 10 O,	der ebenfalls bei der Reaktion unter Bildung von H_2O, $H_2S_4O_6$, $H_2S_5O_6$, $H_2S_2O_3$ verbraucht wurde.
100,0 ± 5 H_2S	wurden verbraucht. Mit diesen wurden der Reaktionslösung zugeführt:
200,0 ± 10 H,	die zur Bildung von H_2O, $H_2S_4O_6$, $H_2S_5O_6$, $H_2S_2O_3$ verbraucht wurden.
26,3 ± 3 H	wurden als $H_2S_4O_6$, H_2S_5O, $H_2S_2O_3$ gefunden.
173,7 ± 13 H	bleiben für H_2O übrig. An diese sind gebunden:
86,9 ± 7 O	als H_2O.
158,6 ± 10 O	insgesamt verbraucht.
86,9 ± 7 O	zur Bildung von Wasser.
71,7 ± 17 O	bleiben für $H_2S_4O_6$, $H_2S_5O_6$, $H_2S_2O_3$ übrig.
22,0 ± 4 H	wurden als $H_2S_4O_6$, $H_2S_5O_6$ gefunden. Zu diesen gehören
66,0 ± 12 O	
71,7 ± 17 O	als $H_2S_4O_6$, $H_2S_5O_6$, $H_2S_2O_3$
66,0 ± 12 O	als $H_2S_4O_6$, $H_2S_5O_6$
5,7 ± 29 O	oder
6 ± 3 O	bleiben für $H_2S_2O_3$ übrig.

Nach dem Jodverbrauch waren vorhanden 2,15 ± 4 $H_2S_2O_3$, zu diesen gehören 6,45 ± 12 oder 6,5 ± 1 O.

Führt man diese Rechnung für die übrigen Versuche durch, so erhält man:

Vers. I	Vers. II	Vers. VII	
6 ± 3	6 ± 3	8 ± 3	Gr.-At. O aus der Differenz berechnet,
6,5 ± 1	6,5 ± 1	7,5 ± 1	„ auf Grund des Jodverbrauchs.

Bei den Versuchen III—VI, VIII und IX ist der Wert kleiner als seine Genauigkeit.

Wenn auch diese Gegenüberstellung nicht als Beweis dafür gelten kann, daß ein Molekül des jodreduzierenden Körpers drei Atome Sauerstoff enthält, so steht sie zum mindesten nicht im Widerspruch damit.

Weitere Schlußfolgerungen über den Reaktionsverlauf.

Nach den bisherigen Versuchsergebnissen gingen die Polythionsäuren hervor aus der Einwirkung von H_2SO_3 auf die primär gebildeten Körper H_2SO und H_2SO_2. Als Zwischen-

produkt war die Thioschwefelsäure anzunehmen, die sich nach der Gleichung:

$$H_2SO + H_2SO_3 \rightarrow H_2S_2O_3 + H_2O$$

leicht bilden kann. Nun wäre der analoge Vorgang:

$$H_2SO_2 + H_2SO_3 \longrightarrow H_2S_2O_4 + H_2O$$

bzw. $$H_2SO_2 + SO_2 \longrightarrow H_2S_2O_4.$$

Dies ist eine bekannte Gleichung. Nach ihr bildet sich bei der Einwirkung von Zink auf wäßrige schweflige Säure hydroschweflige Säure. Die Verbindung H_2SO_2 entsteht aus H_2SO_3 dort infolge Reduktion durch Zn, hier infolge Reduktion durch H_2S. Die Gleichung:

$$H_2S_2O_4 + H_2S_2O_3 \longrightarrow H_2S_4O_6 + H_2O$$

wäre dann eine Möglichkeit, wie man zur Tetrathionsäure gelangen könnte. Endlich ließe sich das beobachtete Gleichgewicht zwischen $H_2S_2O_3$ und H_2SO_3 unter gleichzeitiger Beteiligung der Polythionsäuren darstellen etwa durch die Gleichung:

$$H_2S_4O_6 + H_2S_2O_3 \rightleftarrows H_2S_5O_6 + H_2SO_3.$$

Nach diesem Vorgang würde sich die Pentathionsäure bilden.

Das Schema für den Reaktionsverlauf wäre demnach in folgender Weise zu erweitern:

$$\begin{array}{lll} & 2\,H_2SO & \\ & \downarrow\uparrow & \\ & 2.\ H_2S \quad 3.\ H_2SO \longrightarrow & H_2O + S \\ & + & \\ & H_2SO_2 & \\ 1.\ H_2SO_3 + H_2S \rightleftarrows & H_2SO_2 + H_2SO & \\ & H_2SO_2 + H_2SO & \\ & + \quad\quad + & \\ & SO_2 \quad H_2SO_3 & \\ & 4.\downarrow\uparrow \quad 5.\downarrow\uparrow & \\ & H_2S_2O_4 \quad H_2S_2O_3 + H_2O & \end{array}$$

6. $H_2S_2O_4 + H_2S_2O_3 \longrightarrow H_2S_4O_6 + H_2O$
7. $H_2S_4O_6 + H_2S_2O_3 \rightleftarrows H_2S_5O_6 + H_2SO_3.$

Während aus den Gleichungen 1—3 die eingangs beschriebenen Erscheinungen abgeleitet werden konnten, lassen sich die Beobachtungen über den Einfluß der SO_2-Konzentration mit Hilfe der Gleichungen 4—7 erklären.

Zunächst geht aus ihnen hervor, daß sich um so mehr Polythionsäure und um so weniger Schwefel bildet, je höher

die SO_2- bzw. H_2SO_3-Konzentration ist. Mit zunehmendem Polythionsäuregehalt steigt die H-Ionenkonzentration und H_2SO_3 wird zugunsten von SO_2 verdrängt. Der Vorgang 5 verliert gegenüber Vorgang 4 an Übergewicht und zur Bildung von $H_2S_5O_6$ nach 7 fehlt es an $H_2S_2O_3$. Die Abnahme der Pentathionsäure bei höherer SO_2-Konzentration würde demnach hauptsächlich auf die durch den hohen Polythionsäuregehalt bedingte starke H-Ionenkonzentration, die sich schon im Anfangsstadium des Reaktionsverlaufs geltend macht, zurückzuführen sein. Damit im Einklang steht die Beobachtung, daß in den Endprodukten einer Reaktionslösung, bei der die SO_2-Lösung durch H_2SO_4 angesäuert war, die Tetrathionsäure vorherrscht, während im übrigen die Zusammensetzung keine wesentliche Änderung aufweist.

Fügt man, wie bei Versuch VIII, den gesamten Schwefelwasserstoff in kurzer Zeit zur schwefligen Säure, so wird ein beträchtlicher Anteil H_2S für den Vorgang 2 zur Verfügung stehen. H_2SO gewinnt zunächst H_2SO_2 gegenüber das Übergewicht. Da aber in der Zeiteinheit viel mehr H_2SO und H_2SO_2 gebildet wird, als wenn man den Schwefelwasserstoff langsam zufügt, so wird auch vorübergehend mehr $H_2S_2O_4$ und $H_2S_2O_3$ damit im Gleichgewicht stehen. Infolge erhöhter H-Ionenkonzentration verschiebt sich dann das Verhältnis von H_2SO_3 zu SO_2 und damit das Verhältnis von $H_2S_5O_6$ zu $H_2S_4O_6$ zugunsten von letzterer. Die stärkere Schwefelabscheidung wird durch die höhere H_2SO-Konzentration veranlaßt.

Die Vorgänge 4 und 5 sind umkehrbar: Sowohl $H_2S_2O_4$ als auch $H_2S_2O_3$ zerfällt rasch. Es werden infolgedessen beide Vorgänge nur in dem Maße verlaufen, als $H_2S_2O_4$ und $H_2S_2O_3$ nach Gleichung 6 und 7 verbraucht werden. Zu einer wesentlichen Anreicherung von $H_2S_2O_4$ kommt es bei langsamem Hinzufügen von H_2S nicht, wie auch z. B. mit Indigolösung, keine hydroschweflige Säure nachzuweisen ist.[1])

---

[1]) Spring (J. B. 1878, S. 206) will sogar eine starke Entfärbung von Indigolösung beobachtet haben. Nach ihm bildet sich die Tetrathionsäure auf folgende Weise: I. $SO_2 + H_2O + S = HS—SO_3H$; II. $SO_2 + 2HS—SO_3H = H_2SO_3 + H_2S_4O_6$. — Wie festgestellt worden war, ist die Einwirkung von wäßriger schwefliger Säure auf Schwefel so geringfügig, daß sie zu dieser Erklärung nicht benutzt werden kann.

Der nach einem Tage eingetretene Zustand läßt sich in der Hauptsache durch die Gleichungen 7 und 5 darstellen:

$$7.\ H_2S_4O_6 + \begin{cases} H_2S_2O_3 \rightleftarrows H_2S_5O_6 + H_2SO_3 \\ + H_2O \\ \downarrow\uparrow \\ 5.\ H_2SO \qquad H_2SO_3 \rightleftarrows H_2O + SO_2 \\ + \\ H_2SO_3 \end{cases}$$

Durch Entfernung des SO_2-Überschusses wird auch H_2SO_3 aus dem Gleichgewicht ausscheiden. Infolge dieser Störung verringert sich die $H_2S_2O_3$-Konzentration nach Vorgang 7 und dem rückwärts verlaufenden Vorgang 5. H_2SO reichert sich an und zerfällt in $S + H_2O$. Außerdem wird H_2SO_3 bzw. SO_2 nachgebildet. Erhöht man durch Zugabe von SO_2 wieder die H_2SO_3-Konzentration, so bildet sich von neuem nach 7 $H_2S_2O_3$, in geringerem Umfange nach 5, da es an H_2SO fehlt. Die Schwefelabscheidung bleibt aus, und erst bei erneutem Abblasen der schwefligen Säure scheidet sich wieder Schwefel ab (vgl. Versuch S. 155). Herrscht in der Reaktionslösung infolge hohen Polythionsäuregehaltes eine starke H-Ionenkonzentration, so wird H_2SO_3 und damit $H_2S_2O_3$ einen kleinen Wert annehmen; beim Abblasen der schwefligen Säure aus solchen Lösungen wird sich daher auch wenig Schwefel abscheiden.

Wird die schweflige Säure nicht entfernt, so geht das labile System in ein stabileres über, in dem sich H_2SO_4 und S bildet. Auf welchem Wege diese Umwandlung, die durch hohe SO_2-Konzentration beschleunigt wird, sich vollzieht, ist zunächst nicht festzustellen.

Nach den Angaben von Debus enstehen neben $H_2S_4O_6$ und $H_2S_5O_6$ noch geringe Mengen $H_2S_3O_6$, deren Bildung analog dem Vorgang 7 erfolgen kann:

$$8.\ H_2S_4O_6 + H_2SO_3 \rightleftarrows H_2S_3O_6 + H_2S_2O_3\ .^1)$$

Da nach den Literaturangaben in der Reaktionslösung $H_2S_2O_6$ nicht aufzutreten scheint, so vollzieht sich wahrscheinlich der weitere Vorgang:

$$H_2S_3O_6 + H_2SO_3 \rightleftarrows H_2S_2O_6 + H_2S_2O_3$$

überhaupt nicht, oder nur in sehr geringem Umfang.

---

[1]) Ähnliche Gleichungen gibt Debus. „SO_2 entzieht der Tetrathionsäure Schwefel."

Die Trithionsäure nimmt wohl auch sonst eine Sonderstellung ein. Nach Debus wirkt H_2S auf sie nicht ein, während $H_2S_4O_6$ und $H_2S_5O_6$ damit leicht unter Schwefelabscheidung reagieren. Ferner läßt sich die Zersetzung von $H_2S_4O_6$- und $H_2S_5O_6$-Lösungen durch Zusatz einer stark dissoziierten Säure verhindern, nicht aber die der Trithionsäure, die in der Hauptsache nach der Gleichung: $H_2S_3O_6 = H_2SO_4 + SO_2 + S$ zerfallen soll. Beim Zerfall der Tetra- bzw. Pentathionsäure treten in der Lösung die übrigen Polythionsäuren auf, ferner H_2SO_4, SO_2 und S.

Für diese Eigentümlichkeit gibt Gleichung 7 und 8 eine Erklärung: Da von der Darstellung her die $H_2S_5O_6$- bzw. $H_2S_4O_6$-Lösung nicht vollkommen frei von H_2SO_3 sein wird, so bilden sich nach 7 und 8 $H_2S_3O_6$ und $H_2S_4O_6$ bzw. $H_2S_5O_6$ und durch Zerfall der Trithionsäure H_2SO_4, SO_2 und S. Die frei werdende schweflige Säure vergrößert die H_2SO_3-Konzentration, wodurch der Vorgang schneller verläuft. Erhöht man jedoch durch Zusatz einer starken Säure die H-Ionenkonzentration, so wird die H_2SO_3-Konzentration erniedrigt und die Umsetzung nach 7 und 8 verzögert.

Möglicherweise liegt dem Auftreten von H_2SO_4 und S bei der dauernden Einwirkung hoher SO_2-Konzentration auf die Reaktionslösung der Zerfall auf dem Wege über die Trithionsäure zugrunde. Außerdem ist die nach 5 bestehende geringe H_2SO-Konzentration ein Anlaß zu dauernder langsamer Schwefelabscheidung nach Vorgang 3.

Sämtliche Vorgänge sind als umkehrbar anzunehmen. Auch Vorgang 3 erweist sich als ein weit zugunsten von H_2O und S verschobenes Gleichgewicht. Zwar ist bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung von H_2O auf S zu erkennen, wohl aber bei Siedehitze. Kocht man Schwefel mit Wasser, so gehen dauernd geringe Mengen H_2S mit den Wasserdämpfen fort, und im Wasser sind nach einiger Zeit geringe Mengen Polythionsäuren nachzuweisen. Der Primärvorgang ist hier wahrscheinlich:

$$H_2O + S \longrightarrow H_2SO.$$

Es gibt mehrere Fälle, in denen elementarer Schwefel in alkalischer Lösung durch Reaktion, z. B. mit Schwefelverbindungen, in Lösung geht, während dies in saurer Lösung nicht

beobachtet werden kann. Deshalb dürfte sich der Vorgang 3 in der Form abspielen:

$$OH^- + S \rightleftarrows OSH^-.$$

Vermutlich ist dies der alleinige Vorgang, nach dem sich Schwefel in saurer Lösung abscheidet und in alkalischer löst. Dies Verhalten erinnert an die Halogene.

Schluß.

Durch die in der Arbeit aufgestellten Gleichungen soll nicht zum Ausdruck gebracht werden, daß sich die Vorgänge nur zwischen den undissoziierten Molekülen abspielen. Bei der Fülle der in Frage kommenden Verbindungen — es ist außerdem zu berücksichtigen, daß die meisten davon isomer vorkommen können — und bei der Abhängigkeit der im einzelnen wenig bekannten Vorgänge untereinander ist es schwer, den Einfluß einer Versuchsbedingung eindeutig zu beurteilen. Es sei daher festgestellt, daß das Reaktionsschema nur den vorläufigen Wert einer Arbeitshypothese, also nur insofern Gültigkeit hat, als die bisher gemachten Beobachtungen auf einfache Weise miteinander in Einklang gebracht werden können.

Wie sich zeigt, erstreckt sich das Problem fast über alle Schwefelverbindungen, die in ihrer Oxydationsstufe zwischen H_2S und H_2SO_4 liegen. Erst wenn das Verhalten dieser Verbindungen, insbesondere die Vorgänge beim Zerfall der Thioschwefelsäure und der hydroschwefligen Säure nach den in der Arbeit angedeuteten Gesichtspunkten näher untersucht sein werden, wird man zu einer endgültigen Anschauung über die Vorgänge bei der Reduktion der schwefligen Säure durch Schwefelwasserstoff gelangen können.

Der experimentelle Teil der Arbeit wurde in den Jahren 1913/14 im Anorganischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden ausgeführt. Die Ereignisse des Jahres 1914 setzten der Arbeit ein vorzeitiges Ende. Die Verwertung der Versuchsergebnisse und die Niederschrift erfolgte in den Jahren 1916—1918 im Felde. Die seit 1914 erschienene Literatur ist daher nicht berücksichtigt.

Mitteilung aus den chemischen Instituten der Universitäten Heidelberg und Cöln.

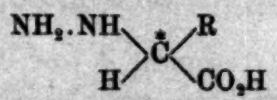
Über Hydrazinosäuren;

von

August Darapsky.

Dritte Abhandlung.[1])

Hydrazinosäuren der allgemeinen Formel



— das mit einem Stern bezeichnete Kohlenstoffatom ist, wie man sieht, asymmetrisch — sind bisher nur auf komplizierteren Wegen und in Form der Racemkörper von Thiele[2]) und W. Traube[3]) erhalten worden. Nachdem ich neuerdings in der Umsetzung von Halogensäuren mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung eine weitere Methode zur Darstellung von Hydrazinosäuren aufgefunden, die durch ihre Einfachheit und allgemeine Anwendbarkeit den älteren Verfahren überlegen sein dürfte, und nachdem ich weiter gezeigt, daß in den Hydrazinosäuren die Hydrazinogruppe sich leicht durch andere Atome oder Gruppen, wie die Halogene, Hydroxyl, die Amino- oder Azidogruppe (N_3), austauschen läßt, schien es mir interessant, diese Umwandlungen auch an den optisch aktiven Verbindungen näher zu verfolgen. Durfte man doch hierbei hoffen, ähnlichen optischen Kreisprozessen zu begegnen, wie solche zuerst von P. Walden[4]) bei den Übergängen von

[1]) Erste Abhandlung, dies. Journ. [2] 96, 251 (1917); zweite Abhandlung, dies. Journ. [2] 97, 182 (1918).

[2]) Ann. Chem. 283, 87 (1894); 290, 1 (1896); 303, 75 (1898).

[3]) Ber. 29, 670, 2729 (1896); 31, 162 (1898).

[4]) Ber. 28, 2766 (1895); 29, 133 (1896); 30, 3146 (1897); 32, 1833, 1855 (1899).

Halogen-, Oxy- und Aminosäure ineinander beobachtet wurden, und die man darum nach dem Vorschlag von E. Fischer[1]) heute gewöhnlich unter der Bezeichnung „Waldensche Umkehrung" zusammenfaßt.

Zur Darstellung optisch aktiver Hydrazinosäuren lassen sich zwei verschiedene Wege einschlagen: Man konnte entweder von racemischen Hydrazinosäuren ausgehen und diese in geeigneter Weise in die beiden Antipoden spalten, oder man konnte versuchen, durch Umsetzung von Hydrazinhydrat mit aktiven Halogensäuren unmittelbar aktive Hydrazinosäuren zu gewinnen; freilich mußte man in letzterem Falle mit dem Eintritt mehr oder weniger starker Racemisation rechnen.

Ich habe zunächst auf dem zweiten Wege optisch aktive Hydrazinophenylessigsäure,

$$NH_2.NH.CH(C_6H_5).CO_2H,$$

dargestellt. Die dazu verwandte *d*- bzw. *l*-Phenylchloressigsäure wurde nach dem Verfahren von Mc Kenzie und Clough[2]) durch Spaltung der racemischen Säure mittels des Morphinsalzes erhalten. Ich begegnete dabei anfänglich verschiedenen Schwierigkeiten; auf meine Bitte hin war Herr Mc Kenzie so liebenswürdig, mir brieflich Näheres über seine Erfahrungen mitzuteilen, und möchte ich ihm hierfür auch an dieser Stelle bestens danken.

Zur Durchführung der vorliegenden Untersuchung bedurfte ich größerer Mengen des wertvollen Morphins, bei deren Beschaffung ich seitens der Heidelberger Akademie der Wissenschaften in liberalster Weise unterstützt wurde. Zu besonderem Dank bin ich weiter der Firma C. H. Boehringer Sohn in Nieder-Ingelheim a. Rh. verpflichtet für das Entgegenkommen, mit dem sie mir eine größere Menge reines Morphin freundlichst zur Verfügung stellte.

Durch Einwirkung von reiner *l*-Phenylchloressigsäure auf Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung wurde eine entgegengesetzt drehende *d*-Hydrazinophenylessigsäure erhalten, deren spez. Drehung nach zweimaliger Krystallisation aus Wasser

---

[1]) Ber. 39, 2895 (1906).
[2]) Journ. Chem. Soc. 93, 817 (1908); 95, 782 (1909).

von +152,22° auf +157,97° stieg, bei nochmaligem Umkrystallisieren aber konstant blieb: $[\alpha]_D^{15°} = 158{,}02°$ in n-HCl; 2,9 prozent. Lösung. Es tritt somit bei der Reaktion, wie zu erwarten, teilweise Racemisation ein, aber es gelingt leicht, durch Umkrystallisieren eine *d*-Hydrazinosäure konstanter Drehung zu erhalten. In gleicher Weise lieferte reine *d*-Phenylchloressigsäure mit Hydrazin *l*-Hydrazinophenylessigsäure von der spez. Drehung: $[\alpha]_D^{15°} = 157{,}81°$ in n-HCl; 2,7 prozent. Lösung. Es ist dabei nicht einmal erforderlich, von optisch ganz reiner *d*- bzw. *l*-Phenylchloressigsäure ($[\alpha]_D^{15°} = +$ bzw. $-191{,}9°$ in Benzol, 2,2 prozent. Lösung) auszugehen, vielmehr lassen sich mit gleichem Erfolg auch solche Säuren anwenden, deren spez. Drehung nur + bzw. −160—170° beträgt. Bemerkenswert ist, daß die Größe der Drehung der erhaltenen Hydrazinosäure sowohl mit der der analogen Aminophenylessigsäure ($[\alpha]_D^{15°} = +$ bzw. $-157{,}9°$ in 2,5 prozentiger Salzsäure)[1]), als auch mit der der entsprechenden Oxysäure, der Mandelsäure, ($[\alpha]_D^{15°} = +$ bzw. $-157°$ in wäßriger Lösung) fast genau übereinstimmt.

d- und *l*-Hydrazinophenylessigsäure krystallisieren aus Wasser in silberglänzenden Blättchen und schmelzen bei 183 bis 184°, während der Schmelzpunkt der racemischen Säure bei 188—189° gefunden wurde. Durch Kondensation der beiden optischen Isomeren mit Benzaldehyd wurden aktive Benzalverbindungen, $C_6H_5.CH:N.NH.CH(C_6H_5).CO_2H$, gleicher Drehungsrichtung gewonnen; diese bildeten, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, feine Nadeln vom Schmp. 136—138°, während die *d*, *l*-Verbindung bei 150° schmilzt.

Man hat somit nachstehende Beziehungen:

d-Phenylchloressigsäure	*l*-Phenylchloressigsäure
↓	↓
l-Hydrazinophenylessigsäure	*d*-Hydrazinophenylessigsäure
↓	↓
l-Benzalhydrazinophenylessigsäure	*d*-Benzalhydrazinophenylessigsäure.

Wie Senter und Drew[2]) vor kurzem in sehr interessanten Untersuchungen gezeigt haben, entsteht auch bei der Um-

[1]) E. Fischer u. Weichhold, Ber. 41, 1286 (1908).
[2]) Journ. Chem. Soc. 107, 638 (1915); 109, 1091 (1916).

setzung von Ammoniak mit optisch aktiver Phenylchloressigsäure in wäßriger Lösung eine Phenylaminoessigsäure mit entgegengesetztem Drehungssinn, während in äthylalkoholischer Lösung umgekehrt eine solche von gleicher Drehungsrichtung erhalten wird; ähnliche Verschiedenheiten wurden auch bei anderen Lösungsmitteln beobachtet. Größe und Sinn der Drehung der entstehenden Produkte hängen also bei derartigen Umsetzungen nicht nur von der Natur der Ausgangsstoffe, sondern auch von der des Mediums ab, innerhalb dessen die Reaktion sich abspielt.

Zur Spaltung racemischer Hydrazinophenylessigsäure in die optisch aktiven Komponenten wurde eine Reihe verschiedener Wege versucht.

Wie Betti und Mayer[1]) gezeigt haben, läßt sich die entsprechende Aminosäure, die Aminophenylessigsäure, leicht durch Salzbildung mittels *d*-Camphersulfosäure und *d*-Bromcamphersulfosäure zerlegen. Versuche, auf gleichem Wege auch *d,l*-Hydrazinophenylessigsäure zu spalten, hatten keinen Erfolg.

Da Hydrazinophenylessigsäure leicht mit Aldehyden und Ketonen zu gut krystallisierenden Verbindungen zusammentritt, schien es möglich, mittels optisch aktiver Aldehyde und Ketone Kondensationsprodukte zu erhalten und diese alsdann auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der Derivate der *d*- und *l*-Form zu zerlegen. Als aktiver Aldehyd wurde Helicin angewandt, mit dessen Hilfe früher Erlenmeyer jun.[2]) das Isodiphenyloxäthylamin in die optischen Isomeren gespalten hatte; das in alkoholischer Lösung dargestellte Kondensationsprodukt der Hydrazinophenylessigsäure mit Helicin zeigte aber gelatinöse Beschaffenheit und so wenig erfreuliche Eigenschaften, daß von einer näheren Untersuchung Abstand genommen wurde. Mit dem optisch-aktiven natürlichen Campher ließ sich Hydrazinophenylessigsäure nicht vereinigen.

Die Spaltung gelang erst durch Anwendung eines Kunstgriffes, dessen sich zuerst E. Fischer[3]) bei den Aminosäuren bediente: Verstärkung des sauren Charakters durch Einführung

---

[1]) Ber. 41, 2071 (1908).
[2]) Ber. 32, 2451 (1899).
[3]) Ber. 36, 976 (1903).

geeigneter Gruppen, Zerlegung der so entstehenden Produkte mittels Alkaloiden und endlich Wiederentfernung der zunächst eingeführten Gruppen. Bei den Aminosäuren ging E. Fischer von den Benzoyl- oder Formylverbindungen aus, die im Gegensatz zu den amphoteren Aminosäuren selbst ausgeprägte Säuren darstellen und mit Alkaloiden zu wohl charakterisierten Salzen zusammentreten; als besonders geeignet erwiesen sich die Formylverbindungen[1]), da bei diesen die Rückverwandlung in die freien Säuren leichter vonstatten geht und dadurch die Gefahr der Racemisierung vermindert wird.

Ähnlich den Aminosäuren lassen sich auch die Hydrazinosäuren leicht in Acylderivate überführen, leider bildeten die Formylverbindungen nur zähe Sirupe, während die Benzoylkörper sich durch gute Krystallisationsfähigkeit und Schwerlöslichkeit auszeichnen, aber für die Spaltung deshalb ungeeignet sind, da sie beim Kochen mit Salzsäure nur äußerst schwer angegriffen werden. Dagegen liefern z. B. α-Hydrazinoisovaleriansäure[2]) und α-Hydrazino-β-phenylpropionsäure[3]) gut krystallisierende Diacetylderivate, die sich leicht hydrolysieren und darum zur Spaltung in die aktiven Komponenten verwenden lassen.

Andererseits läßt sich in den Hydrazinosäuren der saure Charakter auch durch Kondensation mit Aldehyden in gewünschter Weise verstärken; so ist die leicht erhältliche *d,l*-Benzalhydrazinophenylessigsäure, $C_6H_5.CH:N.NH.CH(C_6H_5).CO_2H$, eine ausgesprochene Säure und kann ferner unter Abspaltung von Benzaldehyd unschwer wieder in die Hydrazinosäure zurückverwandelt werden. Wie ich weiter fand, gibt die Benzalverbindung mit Chinin ein gut krystallisierendes Salz, so daß auch auf diesem Wege die Spaltung möglich schien. Auch von der entsprechenden o-Oxy- und p-Methoxybenzalverbindung wurden wohl charakterisierte Chininsalze erhalten. Merkwürdigerweise aber scheinen alle diese Salze zur Spaltung durchaus ungeeignet zu sein, da offenbar der Unterschied in der Löslichkeit der Salze der *d*- und *l*-Form ein zu geringer

---

[1]) E. Fischer u. Warburg, Ber. 38, 3997 (1905).
[2]) Dies. Journ. [2] 96, 282 (1917).
[3]) Ebenda, S. 301.

ist. Zahlreiche Versuche, aus der Benzalverbindung mittels anderer Alkaloide gut krystallisierende Salze zu erhalten, führten nur zu amorphen Produkten oder zu zähen, nicht krystallisierbaren Sirupen, bis endlich in dem Morphinsalz eine zur Spaltung brauchbare Verbindung gefunden wurde.

Das durch halbe Neutralisation in äthylalkoholischer Lösung dargestellte Morphinsalz lieferte nach viermaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol bei der Zerlegung eine *d*-Benzalhydrazinophenylessigsäure, deren spez. Drehung sich durch weitere Krystallisation des Morphinsalzes nicht mehr steigern ließ und genau mit der Drehung der aus *l*-Phenylchloressigsäure und Hydrazinhydrat dargestellten *d*-Benzalhydrazinophenylessigsäure übereinstimmte. Aus der Mutterlauge des Morphinsalzes wurde durch Einengen zunächst eine schwach rechts drehende *d*-Benzalverbindung und schließlich auch *l*-Verbindung, allerdings nur in unreinem Zustande, gewonnen.

Die Spaltung der *d,l*-Benzalverbindung ist außerordentlich langwierig und wenig ergiebig; aus 102 g *d,l*-Benzalprodukt wurden nur 10,8 g fast reines, dreimal umkrystallisiertes Morphinsalz entsprechend 5,1 g *d*-Benzalverbindung oder 10% erhalten. Es wurde darum davon Abstand genommen, aus obiger *d*-Benzalverbindung schließlich noch durch Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure im Wasserdampfstrome die zugehörige reine *d*-Hydrazinophenylessigsäure darzustellen.

Nachdem durch die Spaltung der *d,l*-Benzalhydrazinophenylessigsäure mittels des Morphinsalzes der Nachweis geliefert war, daß die durch Umsetzung von *l*- bzw. *d*-Phenylchloressigsäure mit Hydrazin erhaltene *d*- bzw. *l*-Hydrazinophenylessigsäure als optisch rein betrachtet werden darf, wurde versucht, noch einen zweiten Beweis hierfür auf folgendem Wege zu erbringen: Die aktive Säure sollte zunächst mittels alkoholischer Salzsäure in ihren salzsauren Äthylester, dieser durch Einwirkung von Natriumnitrit in Nitrosohydrazinophenylessigester und letzterer endlich durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in optisch aktiven Azidophenylessigester verwandelt werden:

$$NH_2.NH.CH(C_6H_5).CO_2H \longrightarrow HCl, NH_2.NH.CH(C_6H_5).CO_2C_2H_5$$

$$\longrightarrow NH_2.N(NO).CH(C_6H_5).CO_2C_2H_5 \longrightarrow N_3.CH(C_6H_5).CO_2C_2H_5$$

Ein Azidoester von gleicher spez. Drehung sollte ferner auf anderem Wege, nämlich durch Veresterung reiner *d*- bzw. *l*-Phenylazidoessigsäure, dargestellt werden.

Die Versuche führten aber nicht zum gewünschten Erfolg, da einerseits die Umwandlung des salzsauren Hydrazinophenylessigesters in den Nitrosoester stets unter teilweiser Racemisation verlief, und da es andererseits nicht gelang, optisch reine *d*- bzw. *l*-Phenylazidoessigsäure durch Spaltung der racemischen Säure zu erhalten.

Daß bei der Bildung des Nitrosoesters teilweise Racemisation eintritt, ist zunächst überraschend, da es sich ja hierbei um keine Substitution am asymmetrischen Kohlenstoffatom, sondern nur um die Veränderung einer hier gebundenen Gruppe handelt und die Reaktion zudem äußerst glatt schon bei 0° verläuft. Herr Professor Emil Fischer hatte die Freundlichkeit, mich gelegentlich darauf aufmerksam zu machen, daß er bereits früher Fälle ähnlicher Art beobachten konnte, z. B. bei der Umwandlung der aktiven Aminosäuren oder auch der α-Halogenverbindungen in die zugehörigen Säurechloride, und riet mir zugleich, zu prüfen, ob nicht die Racemisation durch eine der bei der Reaktion verwendeten Reagenzien, z. B. die salpetrige Säure, hervorgerufen werde. Letzteres scheint nun in der Tat der Fall zu sein, da Versuche mit der berechneten Menge Nitrit und ohne den beschleunigend wirkenden Zusatz von Eisessig die besten Resultate ergaben. Wie außerordentlich leicht der Nitrosoester racemisiert wird, geht daraus hervor, daß schon beim Umkrystallisieren des Rohproduktes aus Alkohol die spez. Drehung fast um die Hälfte zurückgeht, obwohl dabei keinerlei weitere chemische Veränderung eintritt.

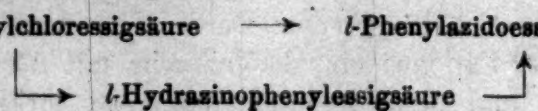
Unter diesen Umständen mußte man beim Erhitzen des Nitrosoesters für sich erst recht Racemisation erwarten; in der Tat erwies sich der so aus dem *l*-Nitrosoester unter Entwicklung von Stickoxydul entstehende Aminoester als optisch gänzlich inaktiv:

$$NH_2.N(NO).CH(C_6H_5).CO_2C_2H_5 \xrightarrow{-N_2O} NH_2.CH(C_6H_5).CO_2C_2H_5.$$

Die Hoffnung, auf diesem Wege die konfigurativen Beziehungen der Hydrazino- zur Aminophenylessigsäure festzustellen, hat sich somit leider nicht erfüllt.

Dagegen scheint die Umwandlung des Nitroso- in den Azidoester ohne wesentliche Racemisation zu verlaufen, da in drei Fällen aus rohem Nitrosoester stark drehende Präparate von Azidoester erhalten wurden, deren spez. Drehung in alkoholischer Lösung untereinander ziemlich übereinstimmte. Was endlich die Richtung der Drehung anbetrifft, so drehen salzsaurer Ester, Nitroso- und Azidoester in gleichem Sinne wie die Hydrazinosäure, aus der sie erhalten werden.

d,l-Phenylazidoessigester wurde zuerst von Forster und Müller[1]) auf anderem Wege, durch Umsetzung von Phenylchloressigester mit Natriumazid, gewonnen. Entsteht nunmehr bei Anwendung von *d*-Phenylchloressigsäure auch auf diesem Wege ein links drehender Azidoester? Zur Beantwortung dieser Frage wurde *d*-Phenylchloressigsäure mit Natriumazid in Reaktion gebracht; die gebildete Azidosäure, die allerdings nicht ganz frei von Mandelsäure erhalten wurde, zeigte Linksdrehung. Da ferner bei der Überführung von *d*-Azidophenylessigsäure in ihren Äthylester die Drehungsrichtung die gleiche blieb, so entsteht in der Tat aus *d*-Phenylchloressigsäure sowohl direkt mittels Natriumazid, wie auf dem Umweg über die Hydrazinosäure *l*-Phenylazidoessigsäure:

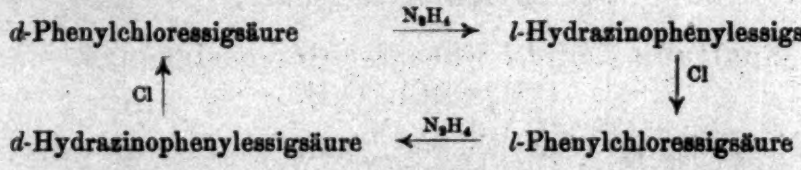


Versuche zur Spaltung von *d,l*-Phenylazidoessigsäure in die optischen Isomeren hatten, wie bereits zu Anfang erwähnt, nur teilweisen Erfolg. Es gelang zwar, durch Salzbildung sowohl mit Brucin wie mit Morphin Präparate von gleich starker Rechtsdrehung darzustellen, aber die Drehung war so gering, daß man trotz dieser Übereinstimmung die Spaltung wohl nur als partielle betrachten darf. Recht überraschende Beobachtungen wurden dann auch bei der Veresterung dieser *d*-Azidosäure sowie bei der von reiner *d*- und *l*-Phenylchloressigsäure gemacht; es zeigte sich nämlich, daß auch hierbei mehr oder weniger Racemisation eintritt, je nachdem die Veresterung mittels alkoholischer Schwefelsäure oder mittels Diazoäthan vorgenommen wird. Ich beabsichtige, andere leichter zugäng-

[1]) Journ. Chem. Soc. 97, 138 (1910).

liche optisch aktive Säuren nach gleicher Richtung hin zu untersuchen und dabei zu prüfen, ob auch die Esterbildung aus den Silbersalzen mittels Jodäthyl mit teilweiser Racemisation verbunden sein kann.

Durch Einwirkung von Chlor in salzsaurer Lösung wird Hydrazinophenylessigsäure in Phenylchloressigsäure zurückverwandelt. Unter Anwendung optisch aktiver Hydrazinosäure konnte dabei Waldensche Umkehrung eintreten entsprechend dem Schema:



Leider aber erwies sich die auf diesem Wege aus reiner *d*-Hydrazinophenylessigsäure und Chlor zurückgewonnene Phenylchloressigsäure optisch als gänzlich inaktiv. Ein etwas besseres Ergebnis lieferte die Anwendung des salzsauren *l*-Hydrazinophenylessigsäureäthylesters, indem aus diesem mittels Chlor in salzsaurer Lösung ein allerdings nur sehr schwach drehender *l*-Phenylchloressigester erhalten wurde.

Nach obigen Versuchen scheint zum Studium derartiger optischer Kreisprozesse Hydrazinophenylessigsäure nur wenig geeignet zu sein. Man geht wohl nicht fehl in der Annahme, daß die Racemisation auch hier durch die Nachbarschaft des Phenyls in ähnlicher Weise gefördert wird, wie dies nach früheren Beobachtungen von E. Fischer und Weichhold[1]) bei den Umwandlungen der entsprechenden Aminophenylessigsäure der Fall ist. Ich habe darum die Darstellung anderer optisch aktiver Hydrazinosäuren in Angriff genommen, bei denen diese Komplikation wegfällt, und hoffe später darüber berichten zu können.

Die Gewinnung der optisch aktiven Formen der Hydrazinophenylessigsäure aus *d*- bzw. *l*-Phenylchloressigsäure, die Spaltung der racemischen Säure sowie das Studium der Umwandlungen der beiden optischen Antipoden erforderten einen großen Aufwand von Mühe und Geduld. Ich wurde dabei von Herrn

[1]) Ber. 41, 1293 (1908); vgl. aber auch E. Fischer u. Grävenitz, Ann. Chem. 406, 2 (1914).

Dr. Gustav Mechtersheimer mit außerordentlicher Geschicklichkeit und Tatkraft unterstützt. Es mir deshalb eine angenehme Pflicht, ihm dafür auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Experimenteller Teil.

I. Einwirkung von Hydrazinhydrat auf *d*- bzw. *l*-Phenylchloressigsäure.

Spaltung der *d,l*-Phenyl-chlor-essigsäure, $C_6H_5.CHCl.CO_2H$.

Die nötige *d,l*-Phenylchloressigsäure wurde nach den Angaben von Bischoff und Walden[1]) aus Mandelsäure und Phosphorpentachlorid dargestellt; dabei entsteht zunächst Phenylchloressigsäurechlorid, das alsdann durch Schütteln mit Wasser in die freie Säure übergeführt wird.

Die Spaltung der *d,l*-Phenylchloressigsäure wurde nach dem Verfahren von McKenzie und Clough[2]) ausgeführt. Da indessen zu einem guten Gelingen die Einhaltung recht subtiler Bedingungen erforderlich ist, so wollen wir im folgenden die von uns gemachten Beobachtungen möglichst genau beschreiben.

d-Phenyl-chlor-essigsäure.

Nach Mc Kenzie und Clough[3]) wird die racemische Säure (10 g) in 100 ccm Alkohol gelöst, die zur halben Neutralisation erforderliche Menge Morphin (9 g) hinzugefügt und bis zur völligen Lösung des letzteren erhitzt. Aus dieser Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten und 25stündigem Stehen bei 16—18° 7 g Morphinsalz ab, die bei der Zerlegung 2,3 g Säure ergeben. Letztere zeigt zunächst die Drehung $[\alpha]_D = +164{,}3°$ in 1,57prozent. Benzollösung und liefert durch zweimalige Krystallisation aus niedrig siedendem Petroläther die reine Säure vom Schmp. 60—61° und der Drehung $[\alpha]_D^{6°} = +191{,}2°$ in 1,935prozent. Benzollösung.

---

[1]) Ann. Chem. 279, 122 (1894).
[2]) Journ. Chem. Soc. 93, 818 (1908); 95, 782 (1909).
[3]) Journ. Chem. Soc. 95, 785 (1909).

Die Zerlegung des Morphinsalzes haben Mc Kenzie und Clough[1]) anfangs mit n-Salzsäure, bei den späteren Versuchen aber mit Sodalösung ausgeführt. Einer freundlichen brieflichen Mitteilung von Herrn McKenzie zufolge ist hierfür verdünnte Schwefelsäure am besten geeignet. Wir haben uns darum stets letzterer Methode bedient und verfuhren dabei folgendermaßen: Das fein zerriebene Salz wird im Scheidetrichter mit Wasser und überschüssiger verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von Äther tüchtig geschüttelt, wobei man allmählich eine klare Lösung von Morphinsulfat erhält, während die gleichzeitig gebildete freie Säure vom Äther aufgenommen wird; auf 5 g Salz wurden 10 ccm Wasser und 5 ccm verdünnte Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,22 angewandt. Die schwefelsaure Lösung wird noch zweimal mit Äther ausgeschüttelt, die vereinigten ätherischen Auszüge über entwässertem Natriumsulfat getrocknet und der Äther alsdann in einer flachen Schale im Vakuumexsiccator verdunstet. Die zunächst ölig zurückbleibende Säure erstarrt besonders beim Impfen rasch zu einer weißen, strahlig krystallinischen, harten Masse. Nur im Falle die Säure noch viel Racemkörper enthält, tritt das Erstarren langsam und unvollkommen ein.

Zur ersten Darstellung des Morphinsalzes bedienten wir uns gewöhnlichen 96prozent. Alkohols; bei allen folgenden Versuchen wurde dagegen absoluter Alkohol angewandt. Die Lösung wurde am Rückflußkühler unter fortwährendem Schütteln in Erlenmeyer-Kolben vorgenommen und diese alsdann, locker verschlossen, bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Es wurden stets nur 10 g Säure auf einmal verarbeitet, dagegen wurden die aus 2—4 Ansätzen gewonnenen Salzmengen zum Teil gemeinsam zerlegt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle I zusammengestellt: Spalte I der Tabelle enthält die Nummer des betreffenden Versuches. In Spalte II ist die Temperatur des Wasserbades, in dem die Lösung vorgenommen wurde, und in Spalte III die erforderliche Zeit angegeben. Aus IV bzw. V sind die bei der Krystallisation herrschenden Bedingungen zu ersehen, wobei allerdings die Schwankungen der Zimmertemperatur nicht berücksichtigt sind.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 93, 819 (1908).

Tabelle I.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Nr. des Versuchs	Bad-Temp. beim Lösen in °	Lösungsdauer in Min.	Temp. bei der Krystallisation in °	Krystallisationsdauer in Stunden	Bodendurchmesser in cm	Salzmenge in g	Säuremenge in g	$[\alpha]_D$ der Säure in °
1	40—48	15	15—18	96 [1])	—	4,2	1,2	−157,3
2	45—75	40	16	48	—	7,9	2,2	+176,5
3	75	45	15	48 [2])	—	8,2	1,4	− 33,2
4	80—83	60	16—18	48	—	8,5	2,4	− 19,2
5	73	40	18	48 [3])	—	7,45	2,0	+175,1
6	73	40	18	36 [4])	—	8,0	1,75	+127,1
7	73	40	18	48 [5])	—	7,7	3,7	+161,8
8	73	40	18	36	—	7,4		
9	73	40	18	36	—	7,7 [6])	—	+ 17,4
10—11	73	40	18	48	—	15,8	3,5	+173,8
11—12	73	40	18	48	—	15,7	3,6	+177,4
13—15	73	40	20	48	—	22,6	5,1	+160,2
16—17	78	20	12	48	—	8,0 + 8,1	4,4	+157,4
18—19	77—79	20	12	48	—	7,9 + 7,5	4,3	+168,1
20—21	79	20	12	48	—	8,7 + 7,5	4,8	+152,9
22	78	17	12	48	—	7,9	2,3	+165,3
23	75	4 [7])	12	48	—	9,2	2,9	+112,2
24—25	80	25	12	60	—	8,1 + 7,8	4,5	+164,8
26	80	20	12	60	—	8,3	5,4	+115,7
27	80	20	12	72	—	9,5		
28	80—82	20	12	72	—	9,4	2,6	+ 97,6
29—30	80—82	20	12	25	—	6,1 + 6,3	3,9	+171,0
31—32	80—82	20	12	25	—	6,3 + 6,4	4,0	+174,3
33—34	80—82	20	12	25	—	7,0 + 6,7	4,6	+170,3
35—36	83	10	12	48	7,5	7,5 + 7,4	4,2	+148,8
37—38	83	10	12	48	7,5	8,2 + 8,5	4,9	+155,9
39	80—84	10	12	48	7,5	7,9	4,4	+159,0
40	80—84	10	12	38	8,5	7,4		
41	83	10	12	38	8,5	8,0	2,2	+157,9
42—44	83	10	12	24	7,5	6,5 + 6,0 + 6,4	5,4	+173,9

41	83	10	12	38	8,5	8,0	2,2	+157,9
42—44	83	10	12	24	7,5	6,5 + 6,0 + 6,4	5,4	+173,9
45—47	83	10	12	24	7,5	6,5 + 6,5 + 6,0	5,3	+157,8
48	83	10	12	28	7,5	6,8	5,0	+174,7
49—50	83	10	12	20	8,5	6,7 + 6,5		
51	83	10	12	22	8,5	7,0	1,9	+172,6
52—54	83	15	12	22	7,5	6,3 + 6,8 + 6,4	6,3	+170,5
55—57	83	15	12	22	8,5	7,8 + 8,0 + 7,9	7,9	+147,0
58—60	83	15	12	15	9,5	9,1 + 9,7 + 8,7	9,4	+112,7 [8])
61—63	83	15	13	15	9,5	10,9 + 10,4 + 9,8 [9])	—	—
64—66	83	15	13	10	—	6,9 + 5,5 + 5,9	6,2	+170,1
67—69	83	15	12	24	—	7,1 + 6,8 + 6,5	6,5	+167,8
70—72	83	15	12	26	—	7,3 + 8,8 + 7,8	7,6	+114,3
73—74	83	15	12	28	—	9,2 + 9,3 [10])	—	—
75—78	83	15	21	48	—	5,9+6,3+6,1+6,5	7,7	+176,9
79—82	83	15	21	48	—	6,5+6,2+6,4+6,1	7,8	+170,4
83—86	83	15	21	48	—	6,0+6,3+6,0+6,5	7,8	+178,7

[1]) Bei diesem mit 96 prozent. Alkohol angestellten Versuch war auch nach zweitägigem Stehen keine Krystallisation eingetreten; diese begann erst auf Zusatz von Impfkrystallen, die durch Verdunsten einer Probe der Lösung im Vakuum und Anreiben des so erhaltenen zähen Sirups mit Äther erhalten waren.

[2]) Die Krystallisation begann sofort nach dem Herausnehmen der Lösung aus dem Wasserbade.

[3]) Die Lösung wurde mit Morphinsalz geimpft, das aus einer *d*-Säure ($[\alpha]_D = +183{,}7°$) durch ganze Neutralisation in methylalkoholischer Lösung dargestellt war.

[4]) Die Lösung wurde mit Morphinsalz geimpft, das aus einer *l*-Säure ($[\alpha]_D = -157{,}3°$) durch ganze Neutralisation erhalten war.

[5]) Bei diesem und bei allen folgenden Versuchen wurde stets mit dem Anm. 3 erwähnten Morphinsalz einer *d*-Säure geimpft.

[6]) Das Salz schied sich im Gegensatz zu den beiden vorherigen Versuchen in klein krystallinischer Form ab.

[7]) Die auffallend rasche Lösung erklärt sich durch die Anwendung zurückgewonnenen amorphen Morphins; da die Krystallisation des Salzes sofort begann, wurde nicht geimpft.

[8]) Die Säure wurde in alkoholischer Lösung nochmals halb mit Morphin neutralisiert.

[9]) Das Salz wurde aus Alkohol umkrystallisiert.

[10]) Wie Anm. 9.

Da die Geschwindigkeit der Krystallbildung außer von der Temperatur auch von der Größe des angewandten Gefäßes abhängig ist, findet sich bei den späteren Versuchen in Spalte VI auch der Bodendurchmesser der betreffenden Erlenmeyer angegeben. In den Spalten VII, VIII und IX sind dann die erhaltenen Mengen Morphinsalz und Säure sowie deren spez. Drehung verzeichnet. Zur Bestimmung der letzteren war die Säure gut auf Ton abgepreßt und im Vakuum getrocknet, aber nicht besonders auf Gewichtskonstanz geprüft; zur Untersuchung diente eine durchschnittlich 2 prozent. Benzollösung in einem gewöhnlichen 1 dm-Rohr (ohne Wassermantel).

Die auffälligen Schwankungen der ersten 9 Versuche sind, von dem 1. abgesehen, der mit gewöhnlichem Alkohol ausgeführt wurde, dadurch zu erklären, daß die Lösung des Morphins bei zu niederer Temperatur vorgenommen wurde; dies ist einmal unbequem, da man dann längere Zeit bis zu 40 und 60 Minuten erhitzen muß, und hat weiter den noch viel größeren Nachteil, daß sich beim Erkalten das Salz meist zu rasch und in klein krystallinischer Form abscheidet. In diesem Falle aber erhält man stets Säuren von nur geringer Drehung. Interessant ist, daß Vers. 1 eine so stark links drehende Säure ergab, während bei Vers. 6, obwohl absichtlich mit dem Salz einer *l*-Säure geimpft wurde, eine *d*-Säure mittlerer Drehung erhalten wurde. Ähnlich auffallende Beobachtungen haben übrigens auch Mc Kenzie und Clough[1]) mitgeteilt. Über das gute Gelingen der Spaltung gibt außer der Art der Abscheidung — das Salz muß nach dem Impfen erst nach ca. 1—2 Stunden auszufallen beginnen in kompakten, körnigen Krystallen — vor allem die Menge des Salzes Aufschluß, die am besten 6,5—7 g beträgt; man muß darum zur richtigen Zeit abfiltrieren, d. h. im Winter früher als im Sommer (die Vers. 39—51 waren im Dezember, die Vers. 75—86 dagegen Ende Juni angestellt). Auch bei Anwendung größerer Gefäße (vgl. besonders Vers. 58—63) erfolgt die Krystallbildung leicht zu rasch; am besten haben Erlenmeyer mit 7,5 bis höchstens 8,5 cm Bodendurchmesser sich bewährt.

Ist ein Ansatz weniger gut verlaufen, was ja schon un-

[1]) Journ. Chem. Soc. 95, 783—784 (1909).

mittelbar am Aussehen und an der Menge des Morphinsalzes zu erkennen ist, so wird das Produkt am besten nochmals aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Eine noch viel Racemkörper enthaltende Säure läßt sich nämlich durch Krystallisation aus Petroläther nicht reinigen; so wurden aus einem sich folgendermaßen zusammensetzenden Säuregemenge (11,7 g):

d-Säure:	1,7 g	2,6 g	5,0 g	2,4 g
$[\alpha]_D$:	+127,1°	+112,2°	+115,6°	+97,5°

durch Lösen in 200 ccm Petroläther und zweitägiges Stehenlassen 6,5 g einer schön krystallisierten Säure erhalten, deren Drehung aber beträchtlich geringer war: $[\alpha]_D = +59{,}6°$ in 2 prozent. Benzollösung. Derartige Rohprodukte von nur geringer Drehung werden zweckmäßig von neuem in alkoholischer Lösung halb mit Morphin neutralisiert. Will man durch direkte Krystallisation der rohen Säure zu Produkten von höherer Drehung gelangen, so darf man dabei keine Säure anwenden, deren spez. Drehung unter ungefähr +160° liegt.

Die reine Säure zeigte den Schmp. 60—61° und lieferte bei der optischen Bestimmung folgenden Wert:

0,1974 g Substanz. 8,9274 g Gewicht der Benzollösung. Drehung im 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 8,75° nach rechts.

$$d_4^{20} = 0{,}8845. \quad [\alpha]_D^{20} = +191{,}86°.$$

In Übereinstimmung damit geben Mc Kenzie und Clough[1]) für die reine Säure den Schmp. zu 60—61° und $[\alpha]_D^{16} = +191{,}2°$ (Konzentration der Benzollösung = 1,935) an.

d-Phenylchloressigsäure kann nach dem Folgenden auch aus den Mutterlaugen bei der Bildung des Morphinsalzes der *l*-Säure gewonnen werden.

l-Phenyl-chlor-essigsäure.

I. Darstellung. Läßt man bei der oben beschriebenen Darstellung der *d*-Säure das Filtrat von dem zuerst ausgeschiedenen Morphinsalz längere Zeit (8–14 Tage) bei Zimmertemperatur stehen, so scheiden sich von neuem beträchtliche Mengen Salz ab, durch deren Zerlegung mit verdünnter Schwefelsäure man, wie wir fanden, unmittelbar eine stark links drehende Säure ($[\alpha]_D = -160$ bis 170°) erhält. Letztere er-

[1]) Journ. Chem. Soc. 95, 786 (1909).

starrt, gleich der zunächst gewonnenen *d*-Säure, beim Verdunsten der ätherischen Lösung im Vakuum rasch und vollkommen zu einer weißen, krystallinischen Masse. Es wurden immer die Filtrate einer größeren Zahl von Ansätzen gemeinsam verarbeitet. Näheres über die Ausbeuten an Salz und Säure sowie über die Drehung der letzteren in durchschnittlich 2 prozent. Benzollösung findet sich in nachstehender Tabelle II.

Tabelle II.

Nr. der Versuche (Tabelle I)	Zahl der Filtrate	Dauer der Krystallisation in Tagen	Salzmenge in g	Säuremenge in g	$[\alpha]_D$ der Säure in °
16—23	8	8	14,5	3,8	−163,1
24—28	5	8	5,2	1,4	−164,0
29—34	6	12 [1])	16,5	4,0	−164,3
35—41	7	10	15,8	3,3	−173,2
42—51	10	einige Tage	32,5	7,7	−162,5
52—74	23	einige Wochen	56,5	9,8	−162,2
75—86	12	14	24,7	5,0	−172,0

Versuche, das stark braun gefärbte Filtrat der zweiten Krystallisation des Morphinsalzes weiter auf aktive Säure zu verarbeiten, führten zu keinem Erfolg. Wohl aber kann man das darin noch enthaltene Morphin durch Abdestillieren des Alkohols zurückgewinnen. Das sich hierbei zunächst abscheidende braune Produkt wird von Zeit zu Zeit abfiltriert, gesammelt und gemeinsam mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt; die schwefelsaure Lösung wird durch mehrmaliges Ausschütteln mit Äther von Phenylchloressigsäure und braunen Zersetzungsprodukten befreit und dann mit Ammoniak versetzt, bis die Flüssigkeit schwach danach riecht, wobei das Morphin, allerdings noch stark braun gefärbt, ausfällt.

Aus dem schließlich noch übrigen, tief dunklen Filtrat vom Morphinsalz wurden bei Vers. 75—86 die letzten Spuren Alkohol durch Erwärmen im Vakuum auf 40—50° entfernt.

[1]) Da bei den Versuchen 29—34 (Tabelle I) die Menge des zuerst abgeschiedenen Salzes verhältnismäßig gering war, so wurden die nach einstündigem Stehen des Filtrats ausfallenden Krystalle (3,7 g) für sich abfiltriert und die Mutterlauge davon 12 Tage stehen gelassen.

Die so erhaltene zähe, braune Masse zeigte den charakteristischen, scharfen Geruch des Phenylchloressigesters und löste sich beim Schütteln mit Äther zum größten Teil auf. Die braunen ätherischen Auszüge wurden zuerst mit verdünnter Sodalösung, dann mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Beim Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein dunkles Öl, das unter 12 mm Druck bei 137,5—140° als farblose, klare Flüssigkeit überging. Diese zeigte alle Eigenschaften des Phenylchloressigesters und erwies sich bei der polarimetrischen Untersuchung als optisch aktiv: Im 1 dm-Rohr drehte der Ester bei 20° und Natriumlicht 19,98° nach links. Die in den Filtraten vom Morphinsalz der *d*-Säure enthaltene *l*-Säure hatte sich somit durch das lange Stehen und nachfolgende Erhitzen mit Alkohol teilweise in ihren Äthylester verwandelt.

Die aus den Vers. 52—74 erhaltenen 9,8 g rohe Säure ($[\alpha]_D = -162{,}2°$) wurden nunmehr durch zweimalige Krystallisation aus Petroläther gereinigt; so wurden 4,8 g der reinen Säure erhalten.

0,2092 g Substanz. Konzentration der Benzollösung = 2,092. Drehung im 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 3,99° nach links.

$$[\alpha]_D^{20} = -190{,}97°.$$

Mc Kenzie und Clough[1]) fanden $[\alpha]_D^{12} = -191°$ (Konzentration der Benzollösung = 3,345).

II. Darstellung. Die *l*-Säure wurde weiter nach den Angaben von Mc Kenzie und Clough[2]) aus *d,l*-Phenylchloressigsäure durch ganze Neutralisation mit Morphin in methylalkoholischer Lösung dargestellt. Es wurde genau nach Vorschrift verfahren, nur wurde zur Zerlegung des Salzes auch hier verdünnte Schwefelsäure angewandt.

Jeder Ansatz bestand aus 40 g *d,l*-Säure, 200 ccm acetonfreiem Methylalkohol (Kahlbaum) und 71 g fein gepulvertem Morphin. Zur Lösung wurde in einem Erlenmeyer mit Rückflußkühler vorsichtig unter fortwährendem Schütteln in einem 70—78° warmen Wasserbad erhitzt. Zur Krystallisation wurde alsdann die Lösung mit etwas Morphinsalz aus einer *l*-Säure ($[\alpha]_D = -157{,}3°$) geimpft und meist 24—48 Stunden im Eis-

[1]) Journ. Chem. Soc. **93**, 820 (1908). [2]) Ebenda, S. 818.

schrank stehen gelassen. Das erhaltene Salz wurde fein gepulvert und aus 300 ccm Methylalkohol umkrystallisiert. Bei den drei ersten Versuchen wurde das so gewonnene Produkt nochmals aus 300 ccm Methylalkohol umgelöst. Die Ausbeute an Säure betrug aber dabei bestenfalls nur ein Drittel der von Mc Kenzie und Clough erhaltenen. Wir haben uns darum bei den übrigen Versuchen mit einmaliger Krystallisation begnügt, um so mehr als die Menge des Salzes ungefähr der von den englischen Forschern bei zweimaliger Krystallisation angegebenen entsprach. Aber auch so wurde die von diesen erhaltene Menge von 12 g Säure nie erreicht, auch zeigte letztere stets eine beträchtlich geringere Drehung. Zudem waren die Ausbeuten stark schwankend, da die Säure immer nur langsam und teilweise auch nur unvollkommen erstarrte, so daß das Abpressen auf Ton mit großen Verlusten verbunden war. Jedenfalls ist die Methode noch sehr der Verbesserung fähig; vielleicht empfiehlt es sich, von vornherein mehr Methylalkohol anzuwenden und das so in geringerer Menge abgeschiedene Salz unmittelbar auf die freie Säure zu verarbeiten.

Tabelle III.

Nr. des Versuchs	Bad-Temp. beim Lösen in °	Dauer des Lösens in Min.	Temp. bei d. Krystallisat. in °	Dauer der 1. Krystallis. in Stunden	Salzmenge I in g	Salzmenge II in g	Salzmenge III in g	Säuremenge in g	$[\alpha]_D$ in ca. 2prozent. Benzollösg. in °
1	70	40	8—9	23	74	48,7	37	4	−170,1
2	70	40	8—9	24	67	44,7	30	2,6	−165,0
3	70	45	8—9	25	64	41,5	31,7	1,5 [1]	—
4	70	45	8—9	25	63,5	41,1	—	5,2	−183,6
5	65	45	8—9	48	69	44,5	—	6,4	−166,3
6	65	45	10	72	73	47,0	—	9,0	−159,4
7	70	45	10	16	52,2	—	—	5,5	−115,4
8	75	20	Eisschr.	48	69	48,4	—	7,1	−162,1
9	78	15	„	48	72,2	42,5	—	6,2	−152,6
10	77	20	„	48	65,3	46,5	—	7,7	−155,5
11	68	30	„	48	67,2	47,2	—	1,8 [2]	−173,3
12	75	20	„	48	70,5	47,2	—	7,1	−159,6
13	76	15	„	48	67,0	45,3	—	9,5 [3]	−154,8
14	75	20	„	48	74,3	46,8	—	8,1	−152,9
15	78	25	„	48	73,5	47,5	—	6,8	−161,1

[1]) Erstarrte nur schwierig und unvollkommen.
[2]) Krystallisierte nur zum Teil nach mehreren Wochen.
[3]) Nicht ganz erstarrt.

Die reine Säure wurde aus dem Rohprodukt durch einmalige Krystallisation aus Petroläther erhalten und lieferte bei der optischen Bestimmung folgenden Wert:

0,1980 g Substanz. 8,9188 g Gewicht der Benzollösung. Drehung im 1 dm-Rohr und Natriumlicht 3,75° nach links.

$$d_4^{19} = 0{,}8837. \quad [\alpha]_D^{19} = -191{,}28°.$$

Als höchste Drehung fanden Mc Kenzie und Clough[1] $[\alpha]_D^0 = -191{,}8°$ (Konzentration der Benzollösung = 3,353). Enthält die Rohsäure noch viel Racemkörper, so nimmt auch hier, wie bei der *d*-Säure, beim Umkrystallisieren die Drehung ab.

Aus dem Filtrat von dem Morphinsalz der *l*-Säure haben Mc Kenzie und Clough[2] in ihrer zweiten Mitteilung durch freiwilliges Verdunsten der alkoholischen Lösung und Zerlegung des Rückstandes mit Soda auch *d*-Säure gewonnen. Durch halbe Neutralisation der zunächst erhaltenen Säure mit Morphin und erneute Zerlegung gelang es ihnen, aus 50 g *d*, *l*-Säure neben *l*-Säure noch 3 g ziemlich reine *d*-Säure ($[\alpha]_D = +188{,}5°$; c = 3,746) zu erhalten. Wie wir fanden, läßt man einfacher das Filtrat des Morphinsalzes der *l*-Säure 2—3 Wochen in verschlossener Flasche stehen und zerlegt alsdann das ausgeschiedene Salz ohne weiteres mit verdünnter Schwefelsäure.

Tabelle IV.

Filtrat der Versuche (Tabelle III)	Dauer der Krystallisation	Salzmenge in g	Säuremenge in g	$[\alpha]_D$ in ca. 2 prozent. Benzollösung in °
1	48 Stunden	10,9	1,6	+183,7
2	72 „	19,0	3,7	+176,6
3	72 „	18,0	3,8	+169,2
4	72 „	10,1	2,4	+181,6
5	72 „	17,0	3,9	+182,1
6	48 „	9,3	2,2	+175,0
7	48 „	9,4	nur Spuren[3]	—
8—11	8 Tage	48,6	9,7	+166,8
12—15	6 „	49,0	10,5	+185,6

[1] Journ. Chem. Soc. 93, 820 (1908).

[2] Journ. Chem. Soc. 95, 785 (1909).

[3] Zu diesem Versuch war rohes, zurückgewonnenes Morphin benutzt worden; das Salz ging bei der Zerlegung mit verdünnter Schwefelsäure nur sehr schwer in Lösung.

Man erhält so aus 40 g *d*, *l*-Säure, wie aus vorstehender Tabelle IV hervorgeht, bis zu 3,9 g einer *d*-Säure, die beim Verdunsten der ätherischen Lösung im Vakuum sofort erstarrt, und deren spez. Drehung bis zu $+185{,}6^\circ$ gefunden wurde.

Aus 18 g roher *d*-Säure (Vers. 8—15) wurden beim Umkrystallisieren aus 170 ccm Petroläther 13,5 g reine *d*-Säure erhalten.

0,1907 g Substanz. 8,8314 g Gewicht der Benzollösung. Drehung im 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 3,77° nach rechts.

$$d_4^{20} = 0{,}8846. \quad [\alpha]_D^{20} = +191{,}05^\circ.$$

Jedenfalls ist die Gewinnung größerer Mengen *l*-Säure nach beiden Verfahren recht beschwerlich, wie folgende vergleichende Zusammenstellung zeigt — die Ausbeuten beziehen sich auf rohe, nicht umkrystallisierte Säure:

Tabelle V.

Verfahren	Nr. der Versuche	*d*, *l*-Säure	*d*-Säure	*l*-Säure
I. Halbe Neutralisation	16—86 (Tab. I u. II)	710 g	144,2 g = 40,6%	35,0 g = 9,9%
II. Ganze Neutralisation	1—15 (Tab. III u. IV)	600 g	37,8 g = 12,6%	88,5 g = 29,5%

d-Hydrazino-phenyl-essigsäure, $NH_2.NH.CH(C_6H_5).CO_2H$.

15 g (88 M-M.) ganz reine *l*-Phenylchloressigsäure ($[\alpha]_D^{20} = -191{,}28^\circ$) wurden in 15 ccm absolutem Alkohol gelöst und portionsweise innerhalb einiger Minuten in eine Lösung von 8,8 g Hydrazinhydrat (176 M-M.) in 15 ccm absolutem Alkohol eingetragen. Die Mischung erwärmte sich spontan bis gegen 36°. Nach ungefähr 4 Stunden begann die Abscheidung eines weißen, krystallinischen Niederschlages, der sich beim Stehen über Nacht noch beträchtlich vermehrte. Das Reaktionsgemisch wurde nunmehr noch eine Stunde in Eiswasser abgekühlt und alsdann der Niederschlag abgesaugt, mit absolutem Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Seine Menge betrug 11,3 g. Das Produkt, ein Gemisch von Hydrazinosäure und Hydrazinchlorid, wurde aus 165 ccm heißem Wasser um-

krystallisiert; beim Erkalten der Lösung fiel die Hydrazinosäure in schönen, glänzenden Blättchen aus. Ausbeute 4,5 g. Die Substanz schmolz bei 182—185°. Zur optischen Bestimmung wurde die Säure im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und in n-Salzsäure gelöst.

0,3012 g Substanz. 10,3246 g Gewicht der Lösung in n-HCl. Drehung im 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 4,54° nach rechts.

$d_4^{20} = 1{,}0229$. $[\alpha]_D^{20} = +152{,}22°$.

Die Säure (4 g) wurde nunmehr nochmals aus heißem Wasser (95 ccm) umgelöst; die so erhaltenen Blättchen (2,65 g) zeigten gegenüber der ersten Krystallisation bessere Ausbildung und noch stärkeren Silberglanz. Der Schmelzpunkt war unverändert geblieben, die Drehung aber gestiegen.

0,3014 g Substanz. 10,3240 g Gewicht der Lösung in n-HCl. Drehung im 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 4,72° nach rechts.

$d_4^{20} = 1{,}0229$. $[\alpha]_D^{20} = +157{,}97°$.

Bei einer dritten Krystallisation schieden sich aus der Lösung von 2,2 g Säure in 50 ccm heißem Wasser beim Erkalten 1,5 g wiederum in prachtvollen, silberglänzenden Blättchen ab. Schmp. 183—184°. Für die Drehung wurde folgender Wert gefunden:

0,3010 g Substanz. 10,3336 g Gewicht der Lösung in n-HCl. Drehung im 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 4,71° nach rechts.

$d_4^{20} = 1{,}0238$. $[\alpha]_D^{20} = +158{,}02°$.

Die Drehung war somit konstant geblieben, und durfte man darum das nur zweimal umkrystallisierte Produkt bereits als reine *d*-Hydrazinophenylessigsäure betrachten. Die Ausbeute an dieser betrug mithin 18,1%.

Zur Analyse wurde die fein gepulverte Substanz im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet; sie erwies sich danach als stark hygroskopisch und wurde darum zur Verbrennung in ein Porzellanschiffchen abgewogen, das von einem verschließbaren Glaszylinder umgeben war.

0,2988 g gaben 0,6810 g CO_2 und 0,1628 g H_2O.
0,2357 g gaben 35,7 ccm N bei 21° und 745 mm.

Berechnet für $C_8H_{10}O_2N_2$ (166,10):		Gefunden:
C	57,80	57,59 %
H	6,07	6,09 „
N	16,87	16,80 „ .

d-Hydrazinophenylessigsäure unterscheidet sich von der racemischen Verbindung (s. S. 204), abgesehen von der optischen Aktivität, durch einen um ca. 5° niedrigeren Schmelzpunkt sowie durch besonderen Glanz der aus wäßriger Lösung erhaltenen Blättchen. Leider waren diese zu einer krystallographischen Untersuchung nicht geeignet; das einzige, was konstatiert werden konnte, war die optische Zweiachsigkeit, welch letztere aber auch die racemische Säure in gleicher Weise zeigte.

Es ist zur Gewinnung reiner Säure nicht erforderlich, von optisch ganz reiner *l*-Phenylchloressigsäure auszugehen, vielmehr lassen sich dazu auch Produkte geringerer Drehung verwenden. So wurden bei einem größeren Versuch 69,2 g (406 M-M.) eines Gemenges benutzt, das folgendermaßen zusammengesetzt war:

Säure:	3,5 g	3,7 g	1,2 g	3,0 g	7,5 g	6,0 g	6,0 g
$[\alpha]_D$:	−163°	−164°	−164°	−173°	−162°	−162°	−153°
Säure:	7,0 g	1,4 g	6,8 g	9,0 g	7,7 g	6,2 g.	
$[\alpha]_D$:	−155°	−173°	−160°	−155°	−153°	−161°.	

Der Versuch wurde in gleicher Weise wie oben ausgeführt, nur wurde die Lösung der Phenylchloressigsäure unter Eiskühlung in die Hydrazinhydratlösung eingetragen. Das Rohprodukt (58,4 g) lieferte beim Umkrystallisieren aus Wasser (670 ccm) eine Hydrazinosäure (28,5 g), die nochmals aus Wasser (530 ccm) umgelöst wurde; die so erhaltenen silberglänzenden Blättchen (16,7 g) schmolzen bei 181—184° und lieferten bei der optischen Bestimmung folgenden Wert:

0,2394 g im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz drehten, in 10 ccm n-HCl gelöst, im 1 dm-Rohr bei Natriumlicht 3,75° nach rechts.

$$[\alpha]_D = +156{,}6°.$$

Die gefundene Drehung stimmte somit unter Berücksichtigung der nicht ganz exakten Messung mit der der reinen Säure überein. Die Ausbeute betrug 24,8% der Theorie.

l-Hydrazino-phenyl-essigsäure, $NH_2.NH.CH(C_6H_5).CO_2H$.

Eine Lösung von 8,1 g (48 M-M.) reiner *d*-Phenylchloressigsäure ($[\alpha]_D^{15°} = +191{,}86°$) in 8,2 ccm absolutem Alkohol

wurde allmählich in eine Lösung von 4,8 g Hydrazinhydrat (96 M-M.) in 7 ccm absolutem Alkohol eingetragen, wobei Erwärmung eintrat. Nach 5 Stunden begann die Hydrazinosäure zusammen mit Hydrazinchlorid auszufallen. Nach weiterem 12 stündigen Stehen und Kühlen mit Eis wurde der Niederschlag (6,7 g) abgesaugt, mit absolutem Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Durch Umkrystallisieren aus Wasser (100 ccm) wurde eine links drehende Hydrazinosäure in schwach gelben, glänzenden Blättchen und in einer Ausbeute von 3 g gewonnen. Zur optischen Bestimmung wurde die Substanz im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,2426 g Substanz. 10,3008 g Gewicht der Lösung in n-HCl. Drehung im 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 3,69° nach links.

$$d_4^{20} = 1{,}0206. \quad [\alpha]_D^{20} = -153{,}41°.$$

Nach nochmaligem Umlösen von 2,3 g aus 50 ccm heißem Wasser bildete die Säure rein weiße, silberglänzende Blättchen, deren spez. Drehung dem absoluten Wert nach mit der der reinen *d*-Säure übereinstimmte.

0,3028 g Substanz. 10,3196 g Gewicht der Lösung in n-HCl. Drehung im 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 4,74° nach links.

$$d_4^{20} = 1{,}0225. \quad [\alpha]_D^{20} = -157{,}81°.$$

Die Säure war somit frei von Racemkörper. In der Tat ließ sich obiger Wert durch erneutes Umkrystallisieren nicht mehr erhöhen.

0,2284 g Substanz. 10,2992 g Gewicht der Lösung in n-HCl. Drehung im 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 3,57° nach links.

$$d_4^{20} = 1{,}0204. \quad [\alpha]_D^{20} = -157{,}64°.$$

Die Ausbeute an reiner, zweimal umkrystallisierter *l*-Hydrazinophenylessigsäure betrug 1,6 g entsprechend 20,1%. Die Säure schmilzt, gleich ihrem Antipoden, bei 183—184° und bildet, wie dieser, prachtvoll silberglänzende, optisch zweiachsige Blättchen. Zur Analyse wurde die fein gepulverte Substanz im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet; sie erwies sich danach gleich der *d*-Säure als stark hygroskopisch.

0,2326 g gaben 0,4922 g CO_2 und 0,1275 g H_2O.
0,2064 g gaben 30,8 ccm N bei 17° und 740 mm.

Berechnet für $C_9H_{10}O_2N_2$ (166,10):		Gefunden:
C	57,80	57,71 %
H	6,07	6,13 „
N	16,87	16,78 „ .

Bei späteren Versuchen wurde mit gleichem Erfolg an Stelle von reiner *d*-Phenylchloressigsäure eine schwächer drehende Säure verwandt, wie sie direkt bei gut gelungener Spaltung der racemischen Säure gewonnen wird. Wie nachfolgende Zusammenstellung zeigt, erhält man auch so durch zweimaliges Umkrystallisieren des Rohproduktes reine *l*-Hydrazinosäure:

Tabelle VI.

Nr. des Vers.	*d*-Phenylchloressigsäure		*l*-Hydrazinophenylessigsäure					
	Menge	$[\alpha]_D$ im Durchschnitt	Rohprod. in g	1. Kryst. in g	$[\alpha]_D^{20°}$	2. Kryst. in g	$[\alpha]_D^{20°}$	Ausbeute %
1	21,1 g (124 M-M.)	+171°	15,7	6,5	−153,71°	4,1	−157,26°	19,9
2	22,5 g (132 „)	+175°	17,4	7,8	—	5,2	—	23,7
3	32,4 g (190 „)	+169°	22,0	9,0	—	6,1	—	19,3
4	44,6 g (262 „)	+167°	31,0	14,0	—	9,6	−156,5°	22,1

Die bei den Vers. 2 und 3 erhaltene Säure wurde in den salzsauren Äthylester übergeführt, dessen spez. Drehung mit der des reinen *l*-Esterchlorhydrats übereinstimmte. Bei Vers. 4 wurde die Drehung der Hydrazinosäure nur annähernd bestimmt, woraus sich der etwas niedriger gefundene Wert zur Genüge erklärt; im Einklang damit zeigte die aus dem Filtrat der zweiten Krystallisation durch Schütteln mit Benzaldehyd gewonnene *l*-[Benzal-hydrazino]-phenyl-essigsäure nach einmaligem Umlösen aus verdünntem Alkohol genau die für die reine *l*-Verbindung erwartete Drehung:

0,1904 g Substanz. 8,0186 g Gewicht der Lösung in Aceton. Drehung im 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 3,16° nach links.

$$d_4^{20°} = 0{,}7999. \quad [\alpha]_D^{20°} = -166{,}50°.$$

Das Kondensationsprodukt besaß ferner den erwarteten Schmp. 136—138°.

d-[Benzal-hydrazino]-phenyl-essigsäure,
$C_6H_5.CH:N.NH.CH(C_6H_5).CO_2H$.

Scheidet sich beim Schütteln einer verdünnten wäßrigen Lösung der *d*-Hydrazinosäure mit der berechneten Menge Benzaldehyd unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure als weißer Niederschlag aus. Man läßt bis zur Beendigung der Kondensation etwa 12 Stunden stehen, saugt dann das Produkt ab, wäscht gut mit Wasser aus und trocknet im Vakuum über Schwefelsäure. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol — auf 1 g Rohprodukt wurde eine Mischung von 2 ccm Alkohol und 1 ccm Wasser angewandt — erhält man feine, äußerst leichte, weiße Nadeln, die bei 136—138° schmelzen; der Schmelzpunkt liegt bedeutend niedriger wie der der racemischen Verbindung (Schmp. 150°; s. S. 206). Zur optischen Bestimmung diente eine Lösung der Substanz in Aceton (aus der Bisulfitverbindung, Kahlbaum).

0,2038 g im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz. 8,0180 g Gewicht der Acetonlösung. Drehung im 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 3,36° nach rechts.

$d_4^{20} = 0{,}7944$. $[\alpha]_D^{20} = +166{,}40°$.

Nach nochmaliger Krystallisation aus verdünntem Alkohol wurde die gleiche Drehung gefunden.

0,2034 g Substanz. 8,0502 g Gewicht der Acetonlösung. Drehung im 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 3,35° nach rechts.

$d_4^{20} = 0{,}7976$. $[\alpha]_D^{20} = +166{,}48°$.

l-[Benzal-hydrazino]-phenyl-essigsäure.

Wird analog durch Kondensation der *l*-Hydrazinosäure mit Benzaldehyd gewonnen und zur Reinigung aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Schmp., wie der der *d*-Verbindung, 136—138°.

0,1661 g gaben 16,7 ccm N bei 22° und 755 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{14}O_2N_2$ (254,13):		Gefunden:
N	11,02	11,27 %.

Die Drehung wurde in reinem Aceton bestimmt.

0,1044 g Substanz. 7,9216 g Gewicht der Acetonlösung. Drehung im 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 1,73° nach links.

$d_4^{20} = 0{,}7903$. $[\alpha]_D^{20} = -166{,}59°$.

Nach nochmaligem Umkrystallisieren wurde folgender Wert gefunden:

0,1046 g Substanz. 7,9592 g Gewicht der Acetonlösung. Drehung im 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 1,74° nach links.

$d_4^{20} = 0{,}7940$. $[\alpha]_D^{20} = -166{,}98°$.

II. Spaltung der *d, l*-Hydrazinophenylessigsäure.

d, l-Hydrazino-phenyl-essigsäure,
$NH_2.NH.CH(C_6H_5).CO_2H$.

I. Aus Hydrazinhydrat und *d, l*-Phenyl-chlor-essigsäure.

Eine Lösung von 54,6 g reiner *d, l*-Phenylchloressigsäure (320 M-M.) in 60 ccm absolutem Alkohol wurde allmählich in eine Lösung von 32 g Hydrazinhydrat (640 M-M.) in 40 ccm absolutem Alkohol eingetragen. Die sich stark erwärmende Mischung wurde noch eine Stunde auf dem Wasserbad am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt; dabei fiel die Hydrazinosäure zusammen mit Hydrazinchlorid als weißer, krystallinischer Niederschlag aus. Nach zweistündigem Stehen bei 0° wurde der Niederschlag abgesaugt, mit absolutem Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt (44,7 g) wurde durch Umkrystallisieren aus 650 ccm heißem Wasser vom beigemengtem Hydrazinchlorid getrennt. Die Ausbeute an fast reiner Hydrazinosäure betrug 13,1 g, entsprechend 24,7%; durch Eindampfen des Filtrats ließen sich weitere 4 g oder 7,5% erhalten. Vorhandene Spuren von Halogen werden durch nochmalige Krystallisation aus heißem Wasser leicht entfernt. Die so erhaltene reine *d, l*-Hydrazinophenylessigsäure bildete farblose, glänzende Blättchen, die bei 189—190° schmolzen, also beträchtlich höher, wie ihre Komponenten.

II. Aus Hydrazinhydrat und *d, l*-Phenyl-brom-essigsäure.

Diese Darstellung der *d, l*-Hydrazinophenylessigsäure wurde bereits früher beschrieben.[1]) Auch größere Mengen der Säure

[1]) Dies. Journ. [2] **96**, 286 (1917).

lassen sich so leicht in einer Operation gewinnen; nur empfiehlt es sich dabei unter Kühlung zu arbeiten, da Hydrazinhydrat mit Phenylbromessigsäure bedeutend leichter reagiert wie mit Phenylchloressigsäure.

Die braun gefärbte Lösung von 215 g roher Phenylbromessigsäure[1]) (1000 M-M.) in 240 ccm absolutem Alkohol wurde portionsweise in eine im Kältegemisch stehende Lösung von 150 g Hydrazinhydrat (3000 M-M.) in 630 ccm absolutem Alkohol eingetragen. Dabei begann sofort die Abscheidung eines weißen, krystallinischen Niederschlages. Dieser wurde nach zwölfstündigem Stehen abgesaugt, mit absolutem Alkohol gewaschen und nach dem Trocknen im Vakuum in 1800 ccm heißem Wasser gelöst. Beim Erkalten der Flüssigkeit fielen 56 g Hydrazinosäure in glänzenden Blättchen aus, entsprechend einer Ausbeute von 33,7%.

Der Rest der Säure wurde aus dem Filtrat in Form der Benzalverbindung gewonnen. Zu diesem Zweck wurde die Flüssigkeit mit 310 ccm Benzaldehyd kräftig geschüttelt und mehrere Tage stehen gelassen. Dann wurde der gelbe Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und noch feucht mit überschüssiger, verdünnter Natronlauge angerieben; das gebildete Benzaldazin bleibt hierbei ungelöst zurück, während die Benzalverbindung als Natriumsalz in Lösung geht. Das alkalische Filtrat vom Benzaldazin (275 g) wurde zur Entfernung des überschüssigen Benzaldehyds zunächst einige Male ausgeäthert, die Hauptmenge des gelösten Äthers durch Einleiten eines Luftstromes verjagt und dann die Flüssigkeit nach starkem Verdünnen mit Wasser mit verdünnter Salzsäure übersättigt, wodurch die Benzalverbindung als weißer, voluminöser Niederschlag gefällt wurde. Ihre Menge betrug nach dem Trocknen im Vakuum 116 g, entsprechend 45,7%, so daß also eine Gesamtausbeute an Hydrazinosäure von 79,4% erhalten wurde.

d,l-[Benzal-hydrazino]-phenyl-essigsäure,
$C_6H_5.CH:N.NH.CH(C_6H_5).CO_2H$.

Wurde zunächst nach dem Obigen aus den beim Umkrystallisieren roher *d,l*-Hydrazinophenylessigsäure erhaltenen

[1]) Dargestellt nach Glaser und Radziszewski, Zeitschr. f. Chem. 11, 142 (1868); vgl. dies. Journ. [2] 96, 285 (1917).

Mutterlaugen und ferner, wie bereits früher[1]) beschrieben, nur in größerem Maßstabe durch Schütteln einer wäßrigen Lösung reiner racemischer Hydrazinophenylessigsäure mit Benzaldehyd dargestellt.

Aus einer Lösung von 56 g Hydrazinosäure (330 M-M. = 54,78 g) in 3 Liter Wasser und 35 g Benzaldehyd (330 M-M.) wurden 82 g Rohprodukt (berechnet 83,82 g) und hieraus durch Umkrystallisieren aus 550 ccm 96 prozent. Alkohols 64,0 g reine *d, l*-Benzalhydrazinophenylessigsäure erhalten in äußerst feinen, schneeweißen Nädelchen vom Schmp. 150°.

0,2368 g gaben 24,2 ccm N bei 19° und 737 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{14}O_2N_2$ (254,13):		Gefunden:
N	11,03	11,33 %.

Spaltungsversuche mittels Chinin.

Es wurden zunächst äquimolekulare Mengen Benzalverbindung und Chinin angewandt.

1,27 g *d, l*-Benzalverbindung (5 M-M.) wurden in 25 ccm gewöhnlichem Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 1,9 g Chinin (5 M-M.) in 10 ccm Alkohol vermischt. Schon nach wenigen Minuten begann die Krystallisation des Chininsalzes. Nach 12stündigem Stehen wurde das Produkt abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Seine Menge betrug 2,45 g und ging nach dem Umkrystallisieren aus 25 ccm Alkohol auf 2 g zurück, während der Schmelzpunkt hierbei von 169—170° auf 170—172° stieg. Das Salz bildete feine, weiße Nadeln und besaß die erwartete Zusammensetzung.

I. 0,1772 g gaben 0,4695 g CO_2 und 0,1057 g H_2O.
0,3243 g gaben 28,0 ccm N bei 19° und 752 mm.
II. 0,1785 g gaben 0,4731 g CO_2 und 0,1071 g H_2O.
0,3904 g gaben 34,2 ccm N bei 16° und 740 mm.

Berechnet für $C_{34}H_{38}O_4N_4$ (578,33):		Gefunden: I.	II.
C	72,62	72,26	72,28 %
H	6,62	6,67	6,71 „
N	9,69	9,78	9,89 „.

Zur Zerlegung wurde das fein gepulverte Salz mit wenig Wasser angerieben, Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion hinzugefügt und das flockig abgeschiedene Chinin durch

[1]) Dies. Journ. [2] 96, 287 (1917).

mehrmaliges Ausäthern entfernt. Alsdann wurde aus der alkalischen Lösung durch Übersättigen mit verdünnter Salzsäure die Benzalverbindung gefällt. Sie zeigte, aus Alkohol umkrystallisiert, bei der optischen Prüfung in Acetonlösung keinerlei Drehung.

Bei einer zweiten Darstellung des Chininsalzes wurden 12,7 g Benzalverbindung (50 M-M.) angewandt und das gebildete Salz (23,3 g) zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Das Produkt schmolz danach bei 172—174°, gab aber bei der Zerlegung wiederum ein optisch inaktives Produkt.

Ein gleiches negatives Ergebnis hatten die Versuche mit halber Neutralisation. 10,2 g Benzalverbindung (40 M-M.) und 6,5 g wasserfreies Chinin (20 M-M.) wurden in 250 ccm heißem Alkohol gelöst; nach zweitägigem Stehen hatten sich 7,9 g Salz abgeschieden. Die aus diesem gewonnene Benzalverbindung schmolz gleich der racemischen bei 150°; bei der optischen Untersuchung konnte keinerlei Drehung wahrgenommen werden.

d,l-[o-Oxybenzal-hydrazino]-phenyl-essigsäure,
$C_6H_4(OH).CH:N.NH.CH(C_6H_5).CO_2H$.

Scheidet sich beim Schütteln einer verdünnten wäßrigen Lösung der *d,l*-Hydrazinosäure mit Salicylaldehyd als weißer Niederschlag ab und wurde bereits früher[1]) beschrieben. Das Chininsalz fällt beim Zusammengeben konzentrierter alkoholischer Lösungen der Komponenten fast quantitativ aus; durch Umkrystallisieren aus der zwanzigfachen Menge heißen Alkohols erhält man feine, weiße Nadeln vom Schmp. 183°.

d,l-[p-Methoxybenzal-hydrazino]-phenyl-essigsäure,
$C_6H_4(OCH_3).CH:N.NH.CH(C_6H_5).CO_2H$.

Wird analog durch Kondensation der *d,l*-Hydrazinosäure mit Anisaldehyd dargestellt und krystallisiert aus wenig heißem Alkohol in farblosen Nädelchen. Schmp. 131—133°. Auch diese Verbindung liefert ein gut krystallisierendes Chininsalz, das in kaltem Alkohol schwer löslich ist und bei 161 bis 163° schmilzt.

[1]) Dies. Journ. [2] 96, 287 (1917).

Spaltung der *d,l*-[Benzal-hydrazino]-phenyl-essigsäure mittels Morphin.

Zur Darstellung des Morphinsalzes wurde die Benzalverbindung in warmem Alkohol gelöst, das fein gepulverte Morphin hinzugefügt und einige Minuten bis zur Lösung in einem etwa 85° warmen Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Beim Erkalten und längeren Stehen fiel dann das Morphinsalz in weißen Krystallen aus. Zur Zerlegung wurde das Salz fein gepulvert und mit überschüssiger verdünnter Sodalösung bis zur Vollendung der Umsetzung verrieben; dann wurde das gebildete Morphin abfiltriert und aus dem Filtrat die Benzalverbindung mit verdünnter Salzsäure abgeschieden. Zur optischen Prüfung wurde das Rohprodukt aus Alkohol umkrystallisiert und im Vakuum getrocknet; die spez. Drehung wurde in 3—3 prozent. Acetonlösung bestimmt (Aceton aus der Bisulfitverbindung, Kahlbaum).

In der folgenden Tabelle I sind zunächst die Ergebnisse von 9 Vorversuchen zusammengestellt:

Tabelle I.

Nr. des Vers.	*d, l*-Benzalverbindung in g	Morphin in g	Absoluter Alkohol in ccm	Dauer der Krystallis. in Tagen	Auskryst. Salz in g	*d*-Benzalverbindung	
						Schmp.	$[\alpha]_D$
1	5,1 (1 Mol.)	6,1 (1 Mol.)	25	$^1/_2$	6,4	140—145°	+ 3,5°
2	5,1 „	3 ($^1/_2$ Mol.)	35	2	4,0	138—143°	+ 53,6°
3	10,2 „	6 „	70	$^1/_2$	8,0	148—150°	+ 14,7°
4	10,2 „	6 „	100	1	6,2	136—144°	+ 44,4°
5	10,2 „	6 „	160	$^1/_2$	5,6	136—144°	+ 51,9°
6	10,2 „	6 „	300	2	5,6	138—141°	+ 94,4°
7	10,2 „	6 „	425	2	4,1	134—139°	+ 99,6°
8	10,2 „	6 „	700	16	3,6	135—139°	+100,5°
9	20,4 „	12 „	600	3	11,3	135—140°	+ 85,8°

Bei Vers. 1 wurde ganz, bei allen übrigen Versuchen halb neutralisiert. Vers. 2 ergab bereits eine verhältnismäßig starke Drehung. Unter Anwendung der doppelten Menge Benzalverbindung (10,2 g) (Vers. 3) ging die Drehung wieder beträchtlich zurück; durch sukzessive Vermehrung des zur Lösung be-

nutzten Alkohols (Vers. 4—8) ließ sich freilich bei längerer Krystallisationsdauer und geringerer Ausbeute die spez. Drehung bis auf $+100{,}5^0$ und bei dem analog Vers. 6, aber mit 20,4 g Benzalverbindung, ausgeführten Vers. 9 bis auf $+85{,}8^0$ steigern. Außer durch die spez. Drehung gibt sich der Fortschritt der Spaltung in obiger Tabelle auch durch entsprechendes Sinken des Schmelzpunktes zu erkennen.

Das bei Vers. 9 erhaltene Salz (8,2 g) wurde nunmehr fein pulverisiert und aus absolutem Alkohol (470 ccm) umkrystallisiert; zum Lösen der Substanz war einstündiges Kochen im Wasserbad erforderlich. Nach viertägigem Stehen hatten sich 4,6 g Salz abgeschieden, von denen 2,5 g mit verdünnter Sodalösung zerlegt wurden; an Morphin wurden hierbei 1,2 g (ber. 1,36 g) und an Benzalverbindung 0,95 g (ber. 1,14 g) erhalten. Letztere gab, aus 3,5 ccm Alkohol umkrystallisiert, 0,5 g feine, weiße Nadeln vom Schmp. 135—138°. Für die spez. Drehung wurde folgender Wert erhalten:

0,2616 g Substanz, gelöst in 10 ccm Aceton. Drehung im 1 dm-Rohr und Natriumlicht 3,19° nach rechts.

$$[\alpha]_D = +122{,}1^0.$$

Durch das Umkrystallisieren hatte sich somit die spez. Drehung von $+85{,}8^0$ auf $+122{,}1^0$ erhöht.

Zur Durchführung der Spaltung wurden nunmehr zwei weitere Ansätze mit je 20,4 g Benzalverbindung analog Vorversuch 9 gemacht und dabei mit obigem, einmal umkrystallisiertem Salz geimpft; das so erhaltene Produkt wurde alsdann viermal aus Alkohol umkrystallisiert.

Tabelle II.

1. Hauptversuch.

Umkristallisation	Angew. Salz	Absol. Alkohol ccm	Dauer d. Krystallis. Tage	Auskryst. Salz g	*d*-Benzalverbindg. $[\alpha]_D$
I	13,2 g Darst. wie Vers. 9, Tab. I	870	4	6,4	—
	13,1 g Darst. wie Vers. 9, Tab. I	920	5	6,6	—
II	6,4 + 6,6 = 13,0 g	1000	5	8,2	+149,6°
III	5,7 g v. Umkr. II	320	4	4,5	+166,3°
IV	2,5 g „ III	180	4	2,0	+166,5°

Nach zweimaliger Krystallisation wurde ein Teil des Salzes zerlegt; die so gewonnene Benzalverbindung schmolz bei 135 bis 138° und zeigte folgende spez. Drehung:

0,1898 g Substanz. 8,0280 g Gewicht der Acetonlösung. Drehung im 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 2,83° nach rechts.

$$d_4^{20} = 0{,}8009. \quad [\alpha]_D^{20} = +149{,}59°.$$

Nach dreimaliger Krystallisation wurde abermals ein Teil des Salzes zerlegt; die Benzalverbindung schmolz jetzt bei 136 bis 138°, und die spez. Drehung war noch beträchtlich gestiegen:

0,1902 g Substanz. 8,0182 g Gewicht der Acetonlösung. Drehung im 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 3,15° nach rechts.

$$d_4^{20} = 0{,}7999. \quad [\alpha]_D^{20} = +166{,}28°.$$

Dieser Wert blieb nach erneutem Umkrystallisieren des Salzes fast unverändert:

0,1896 g Substanz. 8,0154 g Gewicht der Acetonlösung. Drehung im 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 3,15° nach rechts.

$$d_4^{20} = 0{,}7996. \quad [\alpha]_D^{20} = +166{,}54°.$$

Die so erhaltene *d*-Benzalverbindung zeigte somit die gleiche spez. Drehung, wie die nach S. 203 aus reiner *d*-Hydrazinophenylessigsäure dargestellte Substanz:

d-Benzalhydrazinophenylessigsäure	aus *d*, *l*-Benzalverbindung	aus *d*-Hydrazinophenylessigsäure
$[\alpha]_D^{20}$	+166,54°	+166,48°.

Zum Nachweis, daß damit der Endwert der Drehung in der Tat erreicht ist, wurde, da für weitere Krystallisationen kein Morphinsalz mehr vorhanden war, eine zweite Versuchsreihe mit im ganzen 102 g *d*, *l*-Benzalverbindung in fünf verschiedenen Ansätzen zu je 20,4 g analog Vorversuch 9 (Tab. I) durchgeführt. Die Filtrate von dem zunächst abgeschiedenen Morphinsalz wurden später gemeinsam mit denen des 1. Hauptversuches verarbeitet.

Tabelle III.

2. Hauptversuch.

Umkrystallisation	Angew. Salz	Absol. Alkohol ccm	Dauer der Krystallisation Tage	Auskryst. Salz g	*d*-Benzalverbindg. $[\alpha]_D$
I	11,6 g wie Vers. 9, Tab. I	800	6	5,9	—
	11,6 g „ 9 „	800	6	6,2	—
	12,1 g „ 9 „	850	5	5,3	—
	12,3 g „ 9 „	850	5	5,0	—
	11,5 g „ 9 „	800	5	3,6	—
II	5,9+6,2 = 12,1 g	950	6	7,5	—
	5,3+5,0+3,6 = 13,9 g	1000	7	8,8	—
III	7,5+8,8 = 16,3 g	1100	5	10,8	+166,1°
IV	7,8 g von Umkr. III	500	7	6,2	+166,6°
V	3,7 g „ „ IV	200	4	3,15	+166,3°

Nach dreimaliger Krystallisation des Morphinsalzes wurde für die spez. Drehung der Benzalverbindung folgender Wert gefunden:

0,2024 g Substanz. 7,9742 g Gewicht der Acetonlösung. Drehung im 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 3,37° nach rechts.

$$d_4^{20} = 0{,}7987. \quad [\alpha]_D^{20} = +166{,}10°.$$

Nach viermaliger Krystallisation zeigte die Drehung mit der des 1. Hauptversuches genaue Übereinstimmung:

0,2014 g Substanz. 7,9878 g Gewicht der Acetonlösung. Drehung im 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 3,36° nach rechts.

$$d_4^{20} = 0{,}8001. \quad [\alpha]_D^{20} = +166{,}56°.$$

Nach der fünften Krystallisation wurde folgender Wert erhalten:

0,2020 g Substanz. 7,9860 g Gewicht der Acetonlösung. Drehung im 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 3,36° nach rechts.

$$d_4^{20} = 0{,}7999. \quad [\alpha]_D^{20} = +166{,}31°.$$

Endlich ergab auch die Analyse die erwartete Zusammensetzung:

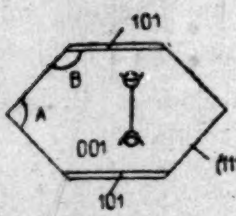
0,2272 g gaben 0,5901 g CO_2 und 0,1174 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{14}O_2N_2$ (254,13):		Gefunden:
C	70,83	70,83 %
H	5,55	5,78 „ .

Beim Umkrystallisieren des Morphinsalzes läßt sich der Fortschritt der Spaltung auch äußerlich am Aussehen des Salzes erkennen; das zunächst abgeschiedene Produkt bildet kleine, weiße, undeutliche Krystalle, beim wiederholten Umlösen werden diese immer größer und glänzender, schließlich erhält man farblose, durchsichtige, glänzende Blättchen.

Auf meine Bitte hatte Herr Prof. Wülfing in Heidelberg die Liebenswürdigkeit, das Morphinsalz der reinen *d*-Benzalhydrazinophenylessigsäure im mineralogischen Institut der dortigen Universität durch Herrn Dr. Tadeusz Woyno krystallographisch untersuchen zu lassen, und danke ich hierfür beiden Herren auch an dieser Stelle bestens. Über die erhaltenen Ergebnisse teilte mir Herr Dr. Woyno nachstehendes mit:

„Das Morphinsalz der *d*-Benzalhydrazinophenylessigsäure ist in glänzenden, meist sechseckig begrenzten Blättchen entwickelt. An fünf untersuchten Krystallen war immer nur eine Zone meßbar, die durch die großen Flächen der Blättchen und zwei gegenüberliegende Kanten des Sechsecks geht. Die beiden anderen möglichen Zonen, die durch beide anderen Kantenpaare und die große Fläche laufen sollten, lieferten meistens nur unmeßbare Spuren von Reflexen. Da ferner in der Zone senkrecht zur Oberfläche der Blättchen überhaupt keine Flächen beobachtet wurden, mußten die Kantenwinkel an der Randbegrenzung annähernd durch Winkelmessung im Mikroskop bestimmt werden. Es ergeben sich für die in der Figur mit *A* und *B* bezeichneten Winkel folgende Werte:



$A = 86° \pm 2°$ (Mittel aus 3 Messungen an 3 Winkeln)
$B = 134° \pm 7°$ (Mittel aus 10 Messungen an 7 Winkeln).

Der Ausgleich zwischen diesen beiden Werten ergibt (da $^1/_2 A + B = 180°$ ist):

$A = 89°$ (berechnet) $B = 135^1/_2°$ (berechnet).

Die Ebene der auf der Blattfläche austretenden optischen Achsen liegt der meßbaren Zone parallel (gerade Auslöschung), der Achsenwinkel in Luft (2 E) konnte mit einem Objektiv von 120° Öffnungswinkel nicht überschaut werden und mag etwa 140° betragen, was durch annähernde Einstellung im Achsenwinkelapparat bestätigt wurde.

Alle diese Merkmale, sowie auch die Verteilung der Winkel in der meßbaren Zone scheinen mit großer Wahrscheinlichkeit für rhombische Symmetrie zu sprechen.

Faßt man demnach die Oberfläche des Blättchens als 001 auf und stellt die Ebene der optischen Achsen von vorn nach hinten, so lassen sich die in der meßbaren Zone auftretenden Flächen als 101 deuten. Als Mittel für den Winkel 001:101 aus 33 Einzelablesungen (001:101, 101:10$\bar{1}$, 001:10$\bar{1}$) an fünf Krystallen ergab sich der Wert 69° 6′ ± 44″.

Die Grundpyramide 111 müßte demnach schätzungsweise etwa 74° von 001 abstehen. Unsichere Spuren von Reflexen sind jedoch im Abstand von etwa 66° konstatiert worden.

Die Spaltbarkeit scheint ziemlich regelmäßig nach 110 zu erfolgen, es wurden nur Spaltrisse, aber keine Spaltflächen beobachtet."

Die Filtrate von dem zuerst abgeschiedenen Morphinsalz der beiden Hauptversuche wurden zusammen anderthalb Monate bei Zimmertemperatur stehen gelassen; dabei fielen 22,4 g weiteres Morphinsalz *A* aus. Diese gaben bei der Zerlegung 8,8 g rohe und 5 g umkrystallisierte Benzalverbindung vom Schmp. 134—139° und folgender spez. Drehung:

0,2046 g Substanz gelöst in 10 ccm Aceton. Drehung im 1 dm-Rohr und Natriumlicht 2,19° nach rechts.

$$[\alpha]_D = +107{,}3°.$$

Das über 4 Liter betragende Filtrat von *A* wurde im Vakuum bei 30° und 20 mm bis auf ca. 300 ccm eingeengt; aus der braungefärbten Flüssigkeit schieden sich dabei 24,8 g eines Produktes *B* ab, das außer Morphinsalz auch freie Benzalverbindung enthielt. Bei der Zerlegung mit Sodalösung wurden nämlich 8,6 g Morphin und 15,9 g rohe Benzalverbindung erhalten, während sich für reines Salz 13,5 g Morphin und 11,3 g Benzalverbindung berechnen. Zur optischen Bestimmung wurde

die Benzalverbindung vorher aus Alkohol umkrystallisiert; die so erhaltene Substanz erwies sich aber bei der Untersuchung in Acetonlösung als völlig inaktiv.

Das braune Filtrat von *B* wurde nunmehr weiter im Vakuum etwa zur Hälfte eingeengt. Die auskrystallisierte weiße Masse *C* (12,1 g) gab bei der Zerlegung abermals eine völlig inaktive Benzalverbindung.

Das Filtrat von *C* wurde endlich im Exsiccator völlig zur Trockne gebracht. Dabei blieb eine amorphe, gelbliche Masse im Gewicht von 69 g zurück. Diese wurde in einer geräumigen Reibschale mit verdünnter Sodalösung angerieben, das Morphin (32,5 g) abfiltriert, das etwas trübe, braune Filtrat mehrmals gut ausgeäthert und nach dem Verjagen des gelösten Äthers im Luftstrom und starkem Verdünnen mit Wasser mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Dabei fielen 24 g einer schwach braun gefärbten Benzalverbindung aus; das Rohprodukt erwies sich bei der optischen Untersuchung als stark links drehend:

0,2746 g Substanz gelöst in 25 ccm Aceton. Drehung im 2 dm-Rohr und Natriumlicht 2,54° nach links.

$$[\alpha]_D = -124{,}1°.$$

Beim Umkrystallisieren aus Alkohol ging die Drehung bedeutend zurück:

0,3180 g Substanz gelöst in 10 ccm Aceton. Drehung im 1 dm-Rohr und Natriumlicht 0,44° nach links.

$$[\alpha]_D = -13{,}8°.$$

Dagegen wurde aus dem alkoholischen Filtrat durch Eingengen im Vakuum wieder ein stärker drehendes Produkt gewonnen:

0,3104 g Substanz gelöst in 10 ccm Aceton. Drehung im 1 dm-Rohr und Natriumlicht 1,00° nach links.

$$[\alpha]_D = -32{,}2°.$$

Das Filtrat von letzterem gab leider bei völligem Verdunsten nur mehr eine stark braune Substanz, die sich durch Umfällen aus der alkalischen Lösung mit verdünnter Salzsäure zur optischen Bestimmung nicht genügend reinigen ließ.

III. Umwandlungen der *d*- und *l*-Hydrazinophenylessigsäure,

ein Beitrag zur Kenntnis der Waldenschen Umkehrung.

d-Hydrazino-phenyl-essigsäure-äthylester-Chlorhydrat, $HCl, NH_2.NH.CH(C_6H_5).CO_2C_2H_5$.

Reine *d*-Hydrazinophenylessigsäure wird mit einer Mischung gleicher Volumteile absoluten Alkohols und kalt gesättigter absolut-alkoholischer Salzsäure (je 5 ccm auf 1 g Säure) in einem Einschliffkolben auf dem Wasserbade am Rückflußkühler 20 Minuten zum Sieden erhitzt. Schon nach etwa 5 Minuten ist alle Säure gelöst. Die alkoholische Lösung wird noch warm in eine Krystallisierschale ausgegossen und in den Exsiccator gestellt; beim Erkalten scheidet sich der salzsaure Ester als weißer Krystallbrei ab. Man läßt noch mehrere Tage im Vakuum über Schwefelsäure und Kali bis zur völligen Entfernung von überschüssigem Alkohol und Salzsäure stehen. Zur Reinigung wurde der rohe Ester in 6 Volumteilen absoluten Alkohols gelöst und durch Zugabe von ungefähr 60 Volumina trocknen Äthers wieder gefällt; der so erhaltene flockige, schneeweiße Niederschlag bestand aus leichten, feinen Nadeln, die bei 148—150° schmolzen, während die racemische Verbindung bereits bei 138° schmilzt.[1])

0,2796 g gaben 30,6 ccm N bei 20° und 748 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{15}O_2N_2Cl$ (230,58):	Gefunden:
N 12,15	12,27 %.

Die spezifische Drehung wurde nach vorherigem Trocknen im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz in absolut-alkoholischer Lösung bestimmt:

0,2064 g Substanz. 8,0636 g Gewicht der alkoholischen Lösung. Drehung im 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 1,98° nach rechts.

$$d_4^{20} = 0{,}8044. \quad [\alpha]_D^{20} = +96{,}28°.$$

Nach nochmaligem Umfällen des salzsauren Esters wurde die gleiche Drehung gefunden:

0,2006 g Substanz. 8,0202 g Gewicht der alkoholischen Lösung. Drehung im 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 1,93° nach rechts.

$$d_4^{20} = 0{,}8001. \quad [\alpha]_D^{20} = +96{,}32°.$$

---

[1]) Dies. Journ. [2] 96, 291 (1917).

l-Hydrazino-phenyl-essigsäure-äthylester-Chlorhydrat.

Wird in gleicher Weise wie obige *d*-Verbindung gewonnen und schmilzt wie diese bei 148—150°. Nach einmaligem Umfällen aus alkoholischer Lösung mittels Äther wurde für die spezifische Drehung folgender Wert erhalten:

0,2068 g Substanz. 8,0642 g Gewicht der alkoholischen Lösung. Drehung im 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 1,97° nach links.

$$d_4^{20} = 0{,}7990. \quad [\alpha]_D^{20} = -96{,}27°.$$

Diese Drehung stimmte mit dem nach nochmaligem Umfällen erhaltenen Wert überein:

0,2070 g Substanz. 8,0612 g Gewicht der alkoholischen Lösung. Drehung im 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 1,97° nach links.

$$d_4^{20} = 0{,}7987. \quad [\alpha]_D^{20} = -96{,}30°.$$

Auch das direkt erhaltene Rohprodukt zeigte die gleiche Drehung:

0,2094 g Substanz, gelöst in 10 ccm absolutem Alkohol, drehten m 1 dm-Rohr 2,01° nach links.

$$[\alpha]_D = -95{,}99°.$$

Obige aktiven Esterchlorhydrate sind gleich der racemischen Verbindung in Wasser spielend und in Alkohol besonders in der Wärme sehr leicht löslich, in Äther dagegen völlig unlöslich; die wäßrige Lösung ist, vielleicht infolge spurenweiser Dissoziation, ganz leicht getrübt, die alkoholische Lösung dagegen völlig klar.

Einwirkung von salpetriger Säure auf *d*- bzw. *l*-Hydrazino-phenyl-essigsäure-äthylester.

Die salzsauren Salze der aktiven Ester werden in der sechsfachen Menge Wasser gelöst und unter Eiskühlung eine Lösung von Natriumnitrit in der fünffachen Menge Wasser hinzugefügt. Dabei scheidet sich sofort eine geringe Menge Nitrosoester ölig ab; von dieser wurde bei den ersten Versuchen rasch filtriert und das Filtrat mit 2—3 Tropfen Eisessig versetzt, worauf die Hauptmenge des Nitrosoesters als weißer, krystallinischer Niederschlag ausfiel. Letzterer wird nach $1^1/_2$—3 stündigem Stehen bei 0° abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Bei den späteren Ver-

suchen wurden zum Reaktionsgemisch ohne vorheriges Filtrieren unmittelbar 2—3 Tropfen Eisessig hinzugegeben. Der rohe Nitrosoester wurde teils aus gewöhnlichem oder verdünntem Alkohol (1 : 1) umkrystallisiert, teils direkt auf Azidophenylessigester verarbeitet. Aus den Filtraten vom rohen Nitrosoester schied sich bei Anwendung überschüssigen Nitrits ein gelbes Öl ab von angenehmem Geruch; dieses wurde nicht weiter untersucht, bestand aber, wie aus den Beobachtungen beim racemischen Ester hervorgeht, jedenfalls aus Zersetzungsprodukten intermediär gebildeten Diazophenylessigesters.[1])

Es wurden zunächst zwei Versuche mit *d*-Hydrazinophenylessigsäureäthylester-chlorhydrat ($[\alpha]_D = +96{,}3°$) ausgeführt. Der erhaltene Nitrosohydrazinoessigsäureäthylester drehte in absolut alkoholischer Lösung nach rechts, aber ganz verschieden stark:

Versuch	*d*-HCl-Ester	Nitrit	Eisessig	Dauer der Absch.	Rohprod.	Schmp.	Umkryst. Produkt	Schmp.	$[\alpha]_D^{20}$
1	3,2 g (14 M-M.)	1,45 g (21 M-M.)	3 Tr.	1 Std.	1,6 g	40–44°	0,8 g	55–58°	+ 7,73°
2	14,0 g (61 M-M.)	6,4 g (93 M-M.)	2 „	einige Stdn.	5,6 g	44–50	1,8 g	53–56	+ 12,27

Optische Bestimmungen.

Zu Versuch 1: 0,2552 g Substanz. 7,9964 g Gewicht der alkoholischen Lösung. Drehung im 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 0,197° nach rechts.

$$d_4^{20} = 0{,}8009. \quad [\alpha]_D^{20} = +7{,}73°.$$

Zu Versuch 2: 0,2002 g Substanz. 8,0268 g Gewicht der alkoholischen Lösung. Drehung im 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 0,245° nach rechts.

$$d_4^{20} = 0{,}8007. \quad [\alpha]_D^{20} = +12{,}27°.$$

Die bei Versuch 1 aus Alkohol erhaltenen langen, farblosen Nadeln des Nitrosoesters gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1968 g gaben 0,3879 g CO_2 und 0,1066 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_3N_2$ (223,13):		Gefunden:
C	53,78	53,76 %
H	5,87	6,06 „ .

[1]) Vgl. dies. Journ. [2] 96, 298 (1917).

Ferner wurde bei diesem Versuch der zuerst ölig abgeschiedene und von der Flüssigkeit getrennte Nitrosoester nach dem Erstarren optisch untersucht, erwies sich aber dabei als völlig inaktiv.

Aus dem bei Versuch 2 erhaltenen Rohprodukt wurde endlich ein allerdings nur schwach rechts drehender Azidophenylessigsäureäthylester folgendermaßen gewonnen: 3,1 g Nitrosoester (14 M-M.) wurden mit 40 ccm 10 prozent. Schwefelsäure im Wasserdampfstrom destilliert. Hierbei ging mit den Wasserdämpfen ein farbloses Öl über, das dem Destillat durch Schütteln mit Äther entzogen wurde. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung über Natriumsulfat wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Siedep. 140° unter 12 mm Druck. Zur Bestimmung der spezifischen Drehung wurde der Azidoester in absolutem Alkohol gelöst.

0,3168 g Substanz. 8,0408 g Gewicht der alkoholischen Lösung. Drehung im 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 0,15° nach rechts.

$$d_4^{20} = 0{,}8021. \quad [\alpha]_D^{20} = +4{,}75°.$$

Nach obigen Versuchen tritt zweifellos bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf *d*-Hydrazinophenylessigester teilweise Racemisation ein. Um diese womöglich zu vermeiden, wurde nunmehr mit dem leichter zugänglichen *l*-Hydrazinophenylessigsäureäthylester-chlorhydrat ($[\alpha]_D = -96{,}8°$) eine Reihe weiterer Versuche unter verschiedenen Bedingungen angestellt; dabei entstand links drehender Nitrosohydrazinophenylessigsäureäthylester.

Versuch	*l*-HCl-Ester	Nitrit	Eisessig	Dauer der Absch.	Rohprodukt			Einmal umkryst.
					Ausbeute	Schmp.	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_D$
1	3,9 g (17 M-M.)	1,8 g (26 M-M.)	3 Tr.	—	3,0 g	38—41°	—	−24,58°
2	6,0 g (26 M-M.)	2,7 g (40 M-M.)	3 „	1 Std.	2,6 g	—	—	—
3	1,38 g (6 M-M.)	0,41 g (6 M-M.)	2 „	3 „	1,0 g	42—46°	−52,52°	—
4	1,61 g (7 M-M.)	0,48 g (7 M-M.)	2 „	3 „	1,0 g	43—46	−52,64	−15,9°
5	1,61 g (7 M-M.)	0,48 g (7 M-M.)	—	1½ „	0,75 g	42—46	−50,39	—
6	1,61 g (7 M-M.)	0,32 g (4,7 M-M.)	2 „	2½ „	0,85 g	41—46	−49,16	—

Optische Bestimmungen.

Zu Vers. 1: Einmal aus Alkohol umkrystallisiert. 0,2022 g Substanz. 8,0418 g Gewicht der alkoholischen Lösung. Drehung im 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 0,492° nach links.

$$d_4^{20} = 0{,}7968. \quad [\alpha]_D^{20} = -24{,}58°.$$

Zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. 0,2016 g Substanz. 8,0516 g Gewicht der alkoholischen Lösung. Drehung im 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 0,49° nach links.

$$d_4^{20} = 0{,}7977. \quad [\alpha]_D^{20} = -24{,}53°.$$

Zu Vers. 3: Rohprodukt. 0,1152 g Substanz, gelöst in 10 ccm absolutem Alkohol, drehten im 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 0,605° nach links.

$$[\alpha]_D^{20} = -52{,}52°.$$

Zu Vers. 4: Rohprodukt. 0,3030 g Substanz, gelöst in 10 ccm absolutem Alkohol, drehten im 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 1,59° nach links.

$$[\alpha]_D^{20} = -52{,}64°.$$

Aus Alkohol umkrystallisiert. 0,1194 g Substanz, gelöst in 10 ccm absolutem Alkohol, drehten im 1 dm-Rohr und Natriumlicht 0,19° nach links.

$$[\alpha]_D = -15{,}9°.$$

Zu Vers. 5: Rohprodukt. 0,3066 g Substanz, gelöst in 10 ccm absolutem Alkohol, drehten bei 20° im 1 dm-Rohr und Natriumlicht 1,545° nach links.

$$[\alpha]_D^{20} = -50{,}39°.$$

Zu Vers. 6: Rohprodukt. 0,3092 g Substanz, gelöst in 10 ccm absolutem Alkohol, drehten im 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 1,52° nach links.

$$[\alpha]_D^{20} = -49{,}16°.$$

Bei Vers. 1 und 2 kamen, wie bei den beiden Versuchen mit *d*-Hydrazinophenylessigester, auf 1 Mol. salzsaurer Ester $1^1/_2$ Mol., bei 3, 4 und 5 1 Mol. und bei 6 nur $^2/_3$ Mol. Nitrit zur Anwendung. Nur bei 2 wurde der zunächst ölig abgeschiedene Ester gesondert abfiltriert. Während bei 1 die Drehung nach abermaligem Umkrystallisieren konstant blieb, zeigte bei 4 die aus Alkohol umkrystallisierte Verbindung eine bedeutend geringere Drehung als das Rohprodukt; da die Drehung der im alkoholischen Filtrat enthaltenen Substanz gar nur −2,4° betrug, so wird der aktive Nitrosoester offenbar bereits beim Umkrystallisieren teilweise racemisiert. Auch über-

schüssige salpetrige Säure begünstigt die Racemisation, wie ein Vergleich der Versuche 1 und 2 beim *d*-Ester und *l*-Ester mit den Versuchen 3—6 beim *l*-Ester zeigt. Daß die Bildung des Nitrosoesters wohl immer mit teilweiser Racemisation verbunden ist, geht aus dem ohne Zusatz von Eisessig angestellten Versuch 5 hervor; hier war zwar die spezifische Drehung des Rohproduktes recht befriedigend, aber dafür zeigte der aus dem Filtrat nach $2^1/_2$ tägigem Stehen in langen, weißen Nadeln abgeschiedene Nitrosoester (0,18 g) eine spezifische Drehung von nur $-8{,}32^0$.

Bei der Umwandlung des Nitroso- in den Azidoester scheint dagegen keine Racemisation einzutreten; dafür spricht, daß der aus rohem Nitrosoester dargestellte Azidoester bei mehreren Versuchen recht hohe und untereinander ziemlich übereinstimmende Werte für die spezifische Drehung lieferte. Doch dürfte hiermit im Hinblick auf den möglichen Gehalt des Nitrosoesters an Racemkörper auch beim Azidoester der Endwert der Drehung noch nicht erreicht sein.

Stark nach links drehender Phenylazidoessigester wurde aus drei verschiedenen Rohprodukten des Nitrosoesters durch Erwärmen mit 10prozent. Schwefelsäure und Destillation im Wasserdampfstrom dargestellt. Aus 2,6 g Nitrosoester (12 M-M.) von Versuch 2 wurden so 0,8 g Azidoester vom Siedep. 137° unter 11 mm Druck erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 32,5%.

0,1040 g gaben 18,7 ccm N bei 19° und 748 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_2N_3$ (205,11):		Gefunden:
N	20,49	20,25 %.

Die spezifische Drehung wurde in alkoholischer Lösung zweimal bestimmt:

0,4672 g Substanz. 8,0946 g Gewicht der alkoholischen Lösung. Drehung im 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 5,40° nach links.

$$d_4^{20} = 0{,}8075. \quad [\alpha]_D^{20} = -115{,}81^0.$$

0,2156 g Substanz. 8,0044 g Gewicht der alkoholischen Lösung. Drehung im 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 2,49° nach links.

$$d_4^{20} = 0{,}7985. \quad [\alpha]_D^{20} = -115{,}89^0.$$

Zu dem zweiten Versuch wurde ein Gemenge von Nitrosoester von Vers. 5 ($[\alpha]_D = -50{,}4^0$) und von Vers. 6 ($[\alpha]_D = -49{,}2^0$

verwandt. Die spezifische Drehung des erhaltenen Azidoesters war um 1% geringer als bei dem obigen Präparat:

0,0976 g Substanz. 7,9362 g Gewicht der alkoholischen Lösung. Drehung im 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 1,12° nach links.

$$d_4^{20} = 0{,}7949. \quad [\alpha]_D^{20} = -114{,}82°.$$

Durch Erhitzen wird optisch aktiver Nitrosohydrazinophenylessigester unter Entwicklung von Stickoxydul und völliger Racemisation in *d,l*-Aminophenylessigester verwandelt.

0,9 g roher, nach links drehender Nitrosoester ($[\alpha]_D^{20} = -52{,}52°$) von Versuch 3 wurden in einem kleinen, doppelhalsigen Fraktionskölbchen in einem Bade von Paraffinöl vorsichtig erhitzt. Schon gegen 70° begann langsame Entwicklung von Stickoxydul, die bei 90—100° lebhafter wurde. Nach halbstündigem Erhitzen wurde das erhaltene braune Öl im Vakuum destilliert. Unter 16 mm Druck ging der gebildete Aminophenylessigester bei 149° als schwach gelbe Flüssigkeit über; im Kölbchen blieb ziemlich viel brauner Rückstand. Ausbeute: 0,24 g, entsprechend 58,7%. Zur Identifizierung wurde der Aminoester in das salzsaure Salz übergeführt, das beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die verdünnte ätherische Lösung als weißer, krystallinischer Niederschlag ausfiel. Das Salz schmolz bei 202° unter Zersetzung, also etwas höher als Andreas Kossel[1]) für *d,l*-Phenylaminoessigsäureäthylester-chlorhydrat angibt, erwies sich aber bei der optischen Prüfung in wäßriger Lösung als gänzlich inaktiv, während für das Chlorhydrat des reinen *l*-Esters E. Fischer und Weichhold[2]) den korrigierten Schmelzpunkt zu 203° und $[\alpha]_D^{5} = -88{,}95°$ in 5 prozent. wäßriger Lösung fanden.

d,l-Phenyl-azido-essigsäure, $C_6H_5.CHN_3.CO_2H$.

Die Säure wurde zuerst genau nach den Angaben von Forster und Müller[3]) durch Umsetzung von *d,l*-Phenylchloressigsäure mit Natriumazid in neutraler wäßriger Lösung dargestellt. Das so erhaltene Produkt schmolz indessen auch nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Benzol schon bei

[1]) Ber. 24, 4146 (1891).
[2]) Ber. 41, 1292 (1908).
[3]) Journ. Chem. Soc. 97, 138 (1910).

86—95° und enthielt der Analyse zufolge nur etwa die Hälfte der berechneten Menge Stickstoff. Die Säure wurde darum nochmals aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert, wobei freilich über $^2/_3$ in der Mutterlauge gelöst blieben; die Substanz zeigte aber nunmehr einen höheren Schmelzpunkt (96—102°) — Forster und Müller geben 98,5° an — und die erwartete Zusammensetzung:

0,1908 g gaben 39,1 ccm N bei 18° und 756 mm.

Berechnet für $C_8H_7O_2N_3$ (177,08)	Gefunden:
N 23,73	23,44 %.

Das Rohprodukt enthielt außer Spuren von Phenylchloressigsäure offenbar beträchtliche Mengen Mandelsäure, welch letztere durch Krystallisation aus Benzol nicht entfernt werden kann. Es wurde darum bei den weiteren Versuchen die Phenylazidoessigsäure nicht mit Äther ausgezogen, sondern nach dem Erstarren einfach abfiltriert; die in Wasser leicht lösliche Mandelsäure bleibt dabei in der Mutterlauge gelöst, während die Azidosäure schon nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol halogenfrei und völlig rein erhalten wird.

8,5 g fein gepulverte *d,l*-Phenylchloressigsäure (50 M-M.) wurden mit einer Lösung von 7,15 g krystallisierter Soda (25 M-M.) in 54 ccm Wasser genau neutralisiert, die klare Flüssigkeit mit einer Lösung von 4,2 g reinem Natriumazid (65 M-M.) in 34 ccm Wasser versetzt und die schwach trübe Mischung zwei Tage im Dunkeln stehen gelassen. Beim Ansäuern mit 12 ccm verdünnter Schwefelsäure (spez. Gew. 1,22) schied sich *d,l*-Phenylazidoessigsäure zunächst als farbloses Öl aus, das aber beim Impfen sofort krystallinisch erstarrte. Nach 12stündigem Stehen wurde der Niederschlag abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt (4,2 g), das noch Spuren von Halogen enthielt, schmolz bei 98—100°. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol — auf 1 g Substanz wurden 2,4 ccm Benzol angewandt — war die Azidosäure völlig rein. Schmp. 98—102°. Ausbeute: 2,1 g, entsprechend 23,7 %.

0,1441 g gaben 30,1 ccm N bei 20° und 760 mm.

Berechnet für $C_8H_7O_2N_3$ (177,08):	Gefunden:
N 23,73	23,79 %.

In gleicher Weise und mit noch besserer Ausbeute wurde die Azidosäure aus *d,l*-Phenylbromessigsäure dargestellt: 129 g reine *d,l*-Phenylbromessigsäure (600 M-M.) wurden mit einer Lösung von 87,8 g krystallisierter Soda (300 M-M. = 85,8 g) in 650 ccm Wasser neutralisiert, eine Lösung von 50,7 g Natriumazid (780 M-M.) in 400 ccm Wasser hinzugefügt und das Gemisch zwei Tage im Dunkeln stehen gelassen. Die alsdann mit verdünnter Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,22 (144 ccm) ölig abgeschiedene *d,l*-Phenylazidoessigsäure erstarrte beim Rühren spontan zu einer weißen, krystallinischen Masse. Das Rohprodukt (76 g) wurde durch Umkrystallisieren aus Benzol (185 ccm) von geringen Mengen mit niedergefallenen Natriumsulfats befreit. Bereits nach einmaliger Krystallisation war die Säure frei von Halogen und schmolz bei 98—101°. Die Ausbeute betrug 57 g, entsprechend 53,7% der Theorie.

0,1982 g gaben 42,1 ccm N bei 20° und 747 ccm.

Berechnet für $C_8H_7O_2N_3$ (177,08):		Gefunden:
N	23,73	23,77%.

Endlich wurde unter Anwendung von rechts drehender Phenylchloressigsäure ($[\alpha]_D = +164{,}8°$) eine links drehende Phenylazidoessigsäure ($[\alpha]_D = -12{,}0°$) erhalten. Da bei der Darstellung die rohe aktive Säure auch bei längerem Stehen und Reiben nicht krystallisierte, wurde sie mit Äther aufgenommen. Das beim Verdunsten des Äthers im Vakuumexsiccator zurückbleibende Öl erstarrte erst innerhalb mehrerer Tage zu einer schwach gelben Krystallmasse. Durch Umkrystallisieren aus Benzol wurden weiße Blättchen erhalten, die zwischen 100—110° schmolzen und, im Vakuum über Paraffin getrocknet, zur optischen Bestimmung verwandt wurden.

0,2036 g Substanz, in 10 ccm Wasser gelöst, drehten im 1 dm-Rohr und Natriumlicht 0,245° nach links.

$$[\alpha]_D = -12{,}0°.$$

Vermutlich war die untersuchte Substanz nicht frei von Mandelsäure.

Versuche zur Spaltung der *d,l*-Phenyl-azido-essigsäure.

Die Azidosäure lieferte mit Chinin, Chinidin und Cinchonin ausgezeichnet krystallisierende Salze, die aber merkwürdiger-

weise alle zur Spaltung durchaus unbrauchbar waren. Zur Darstellung wurden äquimolekulare Mengen der Säure und des betreffenden Alkaloids fein gepulvert und mit der eben zur Lösung erforderlichen Menge Wasser gekocht.

Chininsalz. Schied sich beim Erkalten einer heißen Lösung von 1,77 g Azidosäure (10 M-M.) und 3,24 g wasserfreiem Chinin (10 M-M.) in 260 ccm Wasser rasch als weiße, krystallinische Masse (4,5 g) aus. Durch Umlösen aus heißem Wasser (500 ccm) wurden feine, zu Warzen vereinigte Nadeln erhalten. Da die Menge des umkrystallisierten Salzes 3,7 g betrug, also die Hälfte mehr als dem Salz der einen Komponente entspricht, wurde von einer Zerlegung des Salzes Abstand genommen.

Chinidinsalz. 10,62 g Azidosäure (60 M-M.) und 19,44 g Chinidin (60 M-M.) wurden durch $^3/_4$ stündiges Kochen mit 2 Liter Wasser in Lösung gebracht. Von einer geringen Menge ungelösten Öls wurde abfiltriert. Aus dem Filtrat schieden sich beim Impfen und $1^1/_2$ tägigem Stehen bei Zimmertemperatur 11,0 g Salz krystallinisch aus. Die Impfkrystalle waren bei einem Vorversuch durch mehrtägiges Stehenlassen der Chinidinsalzlösung erhalten worden, wobei sich die zunächst gebildete zähe Masse in Krystallwarzen verwandelte. 5 g des erhaltenen Salzes wurden nunmehr mit überschüssiger verdünnter Natronlauge angerieben und das ausgeschiedene Chinidin abfiltriert; seine Menge betrug 3,2 g (ber. 3,23 g). Aus dem alkalischen Filtrat fiel beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure die Azidosäure zunächst als Öl aus, das aber nach längerem Stehen bei 0° und öfterem Reiben krystallinisch erstarrte. Das Rohprodukt (1,2 g; ber. 1,77 g) wurde aus Benzol umkrystallisiert. Zur optischen Bestimmung wurde die Säure in reinem Aceton gelöst; die Lösung erwies sich indessen als gänzlich inaktiv.

Cinchoninsalz. Auch dieses Salz scheidet sich zunächst gern ölig aus und erstarrt erst nach längerem Stehen und Reiben, auf Zusatz von Impfkrystallen aber erhält man es beim Abkühlen der Lösung sofort in prachtvollen, seideglänzenden, zu großen Rosetten vereinigten Nadeln, die im Vakuumexsiccator matt werden. Eine Lösung von 10,62 g Azidosäure (60 M-M.) und 17,64 g Cinchonin (60 M-M.) in 2 Liter heißem

Wasser ergab so nach viertägigem Stehen 12,7 g Salz. Bei der Zerlegung von 4 g des Salzes mit verdünnter Natronlauge wurden 2,4 g Cinchonin (ber. 2,50 g) und 1,0 g Azidosäure (ber. 1,50 g) erhalten. Letztere zeigte indessen nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei der Prüfung in Acetonlösung keinerlei Drehung.

Mit Hilfe des Brucin- und Morphinsalzes dagegen gelang es, *d,l*-Azidophenylessigsäure wenigstens partiell zu spalten.

Brucinsalz. Dasselbe fiel aus einer Lösung von 7,1 g Azidosäure (40 M-M.) und 18,6 g wasserhaltigem Brucin (40 M-M.) in 200 ccm heißem Wasser zunächst ölig aus, erstarrte aber nach $1^1/_2$ tägigem Stehen spontan zu seideglänzenden, radialstrahlig in großen Büscheln angeordneten Nadeln. Ausbeute: 11,2 g. 3 g des Salzes wurden mit Natronlauge zerlegt, vom Brucin (2,1 g; ber. 2,1 g) abfiltriert und die Azidosäure nach dem Umkrystallisieren aus Benzol am Polarisationsapparat untersucht:

0,2392 g Substanz, in 10 ccm Aceton gelöst, drehten im 1 dm-Rohr und Natriumlicht 0,175° nach rechts.

$$[\alpha]_D = +7{,}3°.$$

Der Rest des Salzes (8,2 g) wurde aus 100 ccm Wasser umkrystallisiert, wobei sich seine Menge auf 4,3 g verminderte. Nach der Zerlegung wurde wiederum die spezifische Drehung der Azidosäure bestimmt:

0,1900 g Substanz, gelöst in 10 ccm Aceton, drehten im 1 dm-Rohr und Natriumlicht 0,13° nach rechts.

$$[\alpha]_D = +6{,}8°.$$

Dieser Wert ist zwar etwas geringer als der zuerst erhaltene, liegt aber noch innerhalb der Fehlergrenze der angewandten, nicht ganz exakten Methode. Weiteres Umkrystallisieren des Brucinsalzes hat somit keinen Zweck mehr.

Morphinsalz. 17,7 g Azidosäure (100 M-M.) und 30,3 g Morphin (100 M-M.) wurden in 950 ccm absolutem Alkohol gelöst, wozu etwa $^3/_4$ stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade erforderlich war. Da das Morphinsalz beim Erkalten rasch in zu Sternen vereinigten Nädelchen ausfiel, wurde bereits nach 4 stündigem Stehen abgesaugt und die so erhaltenen 36,4 g

aus 1200 ccm Alkohol umkrystallisiert. Die Menge des nach 22 stündigem Stehen abgeschiedenen Salzes betrug 25,2 g.

Zur Zerlegung wurden 2,5 g des Salzes mit Sodalösung angerieben, das Morphin (1,5 g; ber. 1,64 g) abfiltriert, aus dem alkalischen Filtrat die Azidosäure (0,7 g; ber. 0,96 g) mit verdünnter Salzsäure gefällt und aus Benzol umkrystallisiert. Die so erhaltenen glänzenden Blättchen begannen beim Erhitzen gegen 94° schwach zu sintern und schmolzen bei 102—103° unter Zersetzung. Die Bestimmung der spezifischen Drehung ergab folgenden Wert:

0,2528 g Substanz. 8,0502 g Gewicht der Acetonlösung. Drehung im 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 0,192° nach rechts.

$$d_4^{20} = 0{,}8031. \quad [\alpha]_D^{20} = +7{,}63°.$$

Bei nochmaligem Umlösen des Salzes (22,7 g) aus 900 ccm absolutem Alkohol wurden 9,9 g zurückerhalten; die daraus abgeschiedene Säure schmolz wiederum unter vorherigem Sintern bei 102—104° und zeigte eine mit obiger Substanz genau übereinstimmende Drehung:

0,2564 g Substanz. 8,0656 g Gewicht der Acetonlösung. Drehung im 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 0,195° nach rechts.

$$d_4^{20} = 0{,}8046. \quad [\alpha]_D^{20} = +7{,}62°.$$

Gleichwohl wurde das Salz (7,4 g) von neuem aus absolutem Alkohol (200 ccm) umkrystallisiert, wobei seine Menge auf 5,5 g zurückging. Die nunmehr durch Zerlegung erhaltene Säure wurde zunächst optisch untersucht:

0,2496 g Substanz. 8,0526 g Gewicht der Acetonlösung. Drehung im 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 0,185° nach rechts.

$$d_4^{20} = 0{,}8033. \quad [\alpha]_D^{20} = +7{,}43°.$$

Der Rest der Säure (0,75 g) wurde alsdann in den Äthylester übergeführt. Die Säure wurde mit einer ätherischen Lösung von überschüssigem Diazoäthan, das nach den Angaben von v. Pechmann[1]) aus 5 ccm Nitrosoäthylurethan bereitet war, übergossen, wobei unter lebhafter Stickstoffentwicklung Lösung eintrat. Nach 12 stündigem Stehen wurde der Äther und das überschüssige Diazoäthan auf dem Wasserbade abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Unter

[1]) Ber. 31, 2643 (1898).

13 mm Druck ging der Ester bei 142° als wasserklare Flüssigkeit über. Ausbeute: 0,8 g, entsprechend 92,1% der Theorie Der Ester zeigte gleich der Säure Rechtsdrehung; zur optischen Bestimmung diente die Lösung in absolutem Alkohol:

0,4102 g Substanz. 8,0668 g Gewicht der alkoholischen Lösung. Drehung im 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 0,197° nach rechts.

$$d_4^{20} = 0{,}8047. \quad [\alpha]_D^{20} = +4{,}83°.$$

Bei einer zweiten Darstellung des Morphinsalzes wurden unter Anwendung der gleichen Mengenverhältnisse nach 20stündigem Stehen 37,9 g erhalten; diese gaben beim Umkrystallisieren aus 1250 ccm absolutem Alkohol 23,3 g Salz, welch letzteres bei der Zerlegung 4,52 g aus Benzol umkrystallisierte Säure lieferte. Der bei der optischen Bestimmung erhaltene Wert stimmte mit dem früher gefundenen genau überein:

0,4014 g Substanz, gelöst in 10 ccm Aceton, drehten im 1 dm-Rohr und Natriumlicht 0,305° nach rechts.

$$[\alpha]_D = +7{,}6°.$$

Aus einem Teil der Säure wurde endlich durch Erwärmen mit alkoholischer Schwefelsäure der Äthylester dargestellt, der sich überraschenderweise im Gegensatz zu dem früher mittels Diazoäthan erhaltenen als völlig inaktiv erwies. 1 g der Säure wurde mit 5 g 5prozent. alkoholischer Schwefelsäure 3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wurde die Hauptmenge des Alkohols im Vakuum verdunstet, aus dem Rückstand durch Wasserzusatz der Ester in üblicher Weise abgeschieden und mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde zuerst mit verdünnter Sodalösung, dann mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das beim Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Öl wurde im Vakuum fraktioniert. Siedep. 148° bei 16 mm.

0,6212 g Substanz zeigten, in 10 ccm absolutem Alkohol gelöst, im 1 dm-Rohr und Natriumlicht keinerlei Drehung.

Man gelangt somit sowohl mittels des Brucin- wie mittels des Morphinsalzes zu aktiven Phenylazidoessigsäuren, die genau gleich stark nach rechts drehen. Dennoch ist es überaus wahrscheinlich, daß die so gewonnene Säure beträchtliche Mengen Racemkörper enthält; dafür spricht schon der geringe Wert der beobachteten Drehung ($[\alpha]_D = +7{,}6°$), vor allem aber die

Tatsache, daß die Drehung des aus der Säure mittels Diazoäthan dargestellten Azidoesters ($[\alpha]_D = +4{,}8°$) gegenüber dem aus aktivem Nitrosohydrazinophenylessigester erhaltenen links drehenden Azidoester ($[\alpha]_D = -115{,}9°$) geradezu verschwindend klein ist. Es könnte freilich auch bei der Veresterung Racemisation eingetreten sein, wie solche ja bei der Behandlung mit alkoholischer Schwefelsäure in der Tat festgestellt wurde. Weniger in Betracht kommt, daß nach dem Vorigen auf anderem Wege, durch Umsetzung von *d*-Phenylchloressigsäure mit Natriumazid, eine stärker, aber nach links drehende Azidosäure ($[\alpha]_D = -12{,}0°$) erhalten wurde; denn letztere war einmal wahrscheinlich durch *l*-Mandelsäure verunreinigt, und dann war die Drehung nicht wie oben in Aceton, sondern in Wasser bestimmt worden.

Einwirkung von Chlor auf *d*-Hydrazino-phenylessigsäure.

1 g (6 M-M.) *d*-Hydrazinophenylessigsäure ($[\alpha]_D^{0°} = +158{,}02°$ wurden in 12 ccm verdünnter Salzsäure (spez. Gew. 1,10) gelöst und unter Kühlung mit Eis so lange Chlor eingeleitet, bis die Flüssigkeit stark danach roch. Dabei schied sich unter Gasentwicklung ein hellgelbes Öl aus. Dieses wurde nach der Entfernung des überschüssigen Chlors im Luftstrom mit Äther aufgenommen und erstarrte nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung im Vakuumexsiccator auf Zusatz von Spuren *d,l*-Phenylchloressigsäure sofort zu einer fast farblosen Krystallmasse (0,5 g). Auf Ton abgepreßt, wurde die Substanz rein weiß und schmolz danach zwischen 60—68°. Durch Umkrystallisieren aus Petroläther (6 ccm) wurden feine, zu Kügelchen vereinigte Nadeln (0,23 g) erhalten. Diese schmolzen, wie ein Vergleichspräparat reiner *d,l*-Phenylchloressigsäure, bei 78—79° und zeigten auch alle übrigen Eigenschaften der racemischen Säure; in Übereinstimmung damit wurde bei der optischen Untersuchung keinerlei Drehung beobachtet.

Einwirkung von Chlor auf *l*-Hydrazino-phenylessigsäure-äthylester-Chlorhydrat.

1,61 g (7 M-M.) *l*-Hydrazinophenylessigester-Chlorhydrat ($[\alpha]_D = -96{,}0°$) wurden in 27 ccm verdünnter Salzsäure (spez.

Gew. 1,10) suspendiert. Beim Einleiten von Chlor unter Eiskühlung löste sich das Salz zunächst völlig auf, dann trübte sich die Flüssigkeit wieder unter Abscheidung eines schwach gelb gefärbten Öls. Das überschüssige Chlor ward alsdann durch Einleiten eines kräftigen Luftstromes verjagt, das Öl mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet. Der beim Abdestillieren des Äthers erhaltene Rückstand wurde im Vakuum fraktioniert. Siedep. 140—141° unter 16 mm Druck. Das Destillat bildete eine wasserklare Flüssigkeit vom Geruch und den übrigen Eigenschaften des Phenylchloressigesters. Seine Menge betrug 0,95 g, entsprechend 68,4%. Die Substanz war allerdings ebenso, wie bei den Versuchen mit racemischem Hydrazinophenylessigester[1]), nicht ganz rein, da bei der Analyse etwas zu wenig Chlor gefunden wurde.

0,2753 g gaben 0,1775 g AgCl (nach Carius).

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_2Cl$ (198,53):		Gefunden:
Cl	17,86	15,94%.

Zur optischen Bestimmung wurde der Ester in absolutem Alkohol gelöst:

0,6334 g Substanz. 8,0866 g Gewicht der alkoholischen Lösung. Drehung im 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 0,212° nach links.

$$d_4^{20} = 0{,}8100. \quad [\alpha]_D^{20} = -3{,}35°.$$

Bei einer zweiten Darstellung unter gleichen Versuchsbedingungen wurde der Siedepunkt des erhaltenen Phenylchloressigesters bei 128—130° unter 12 mm und eine geringere spezifische Drehung gefunden, während die Analyse wiederum genau 1,9% Chlor zu wenig ergab:

0,1902 g gaben 0,1228 g AgCl (nach Carius).

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_2Cl$ (198,53):		Gefunden:
Cl	17,86	15,96%.

0,5966 g Substanz. 8,1414 g Gewicht der alkoholischen Lösung. Drehung im 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 0,085° nach links.

$$d_4^{20} = 0{,}8122. \quad [\alpha]_D^{20} = -1{,}43°.$$

Man erhält somit durch Einwirkung von Chlor auf *l*-Hydrazinophenylessigester einen allerdings nur äußerst schwach drehenden und nicht ganz reinen Phenylchloressigester gleicher

[1]) Dies. Journ. [2] 96, 295 (1917).

Drehungsrichtung. Nimmt man den nach dem Folgenden für die spezifische Drehung von *d*-Phenylchloressigester erhaltenen höchsten Wert +121,05° als richtig an, so würde obiger Ester mit der spezifischen Drehung −3,35° 97% Racemkörper enthalten.

d-Phenyl-chlor-essigsäure-äthylester,
$C_6H_5.CHCl.CO_2C_2H_5$.

Die Veresterung wurde zuerst mit Diazoäthan analog der früher beschriebenen Darstellung des Phenylazidoessigesters vorgenommen. Aus 1,7 g (10 M-M.) reiner *d*-Phenylchloressigsäure ($[\alpha]_D^{20} = +191{,}05°$) und ätherischer Diazoäthanlösung (aus 10 ccm Nitrosoäthylurethan) wurden 1,8 g Ester erhalten vom Siedep. 134—135° bei 15 mm. Merkwürdigerweise färbte sich der anfangs farblose Ester beim Aufbewahren rasch gelb und enthielt der Analyse zufolge 2,4% Chlor zu wenig.

0,2156 g gaben 0,1343 g AgCl (nach Carius).

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_2Cl$ (198,53):		Gefunden:
Cl	17,86	15,40 %.

Die spezifische Drehung wurde in absolut-alkoholischer Lösung bestimmt:

0,5872 g Substanz. 8,0828 g Gewicht der alkoholischen Lösung. Drehung im 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 3,93° nach rechts.

$d_4^{20} = 0{,}8096$. $[\alpha]_D^{20} = +66{,}86°$.

Zum Vergleich wurde der Ester nunmehr auch mittels alkoholischer Schwefelsäure dargestellt. 2,55 g (15 M-M.) *d*-Phenylchloressigsäure ($[\alpha]_D^{20} = +191{,}05°$) wurden mit 13 g 5 prozent. alkoholischer Schwefelsäure $3^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade gekocht und der gebildete Ester in üblicher Weise abgeschieden. Siedep. 138° bei 19 mm. Ausbeute: 2,3 g. Der so erhaltene Ester blieb auch bei längerem Aufbewahren völlig farblos und zeigte bei der Analyse den erwarteten Chlorgehalt.

0,2054 g gaben 0,1492 g AgCl (nach Carius).

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_2Cl$ (198,53):		Gefunden:
Cl	17,86	17,96 %.

Die spezifische Drehung wurde beinahe doppelt so hoch gefunden, wie die des mittels Diazoäthans gewonnenen Esters.

0,5942 g Substanz. 8,0926 g Gewicht der alkoholischen Lösung. Drehung im 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 7,20° nach rechts.

$d_4^{20} = 0{,}8106$. $[\alpha]_D^{20} = +121{,}05°$.

Bei der Veresterung von *d*-Phenylchloressigsäure erhält man somit umgekehrt wie bei der von *d*-Phenylazidoessigsäure mittels Diazoäthan ein schwächer drehendes Produkt wie mittels alkoholischer Schwefelsäure.

d-Phenylchloressigester wurde bereits vor längerer Zeit von Walden [1]) gelegentlich seiner interessanten Untersuchungen über „Autoracemisierung" dargestellt durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *l*-Mandelsäureäthylester; da aber der Ersatz des Hydroxyls durch Chlor meist mit teilweiser Racemisation verbunden ist, dürfte die von Walden am Ester selbst bestimmte Drehung ($[\alpha]_D = +25{,}19°$ bzw. 29,2°) kaum dem optisch reinen Ester zukommen. Möglicherweise ist aber auch obiger, aus reiner *d*-Säure mittels alkoholischer Schwefelsäure bereitete *d*-Ester nicht frei von Racemkörper, was man wohl daraus schließen darf, daß ein in gleicher Weise aus reiner *l*-Phenylchloressigsäure dargestellter *l*-Ester nach dem Folgenden eine um ca. 13° geringere spezifische Drehung zeigte.

l-Phenyl-chlor-essigsäure-äthylester.

Wurde durch 3stündiges Kochen einer Lösung von 2,55 g (15 M-M.) *l*-Phenylchloressigsäure ($[\alpha]_D^{20} = -190{,}97°$) in 13 g 5prozent. absolut-alkoholischer Schwefelsäure dargestellt und durch Destillation im Vakuum gereinigt. Siedep. 136° bei 16 mm. Ausbeute: 2,25 g.

0,1835 g gaben 0,1321 g AgCl (nach Carius).

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_2Cl$ (198,53):		Gefunden:
Cl	17,86	17,80 %.

0,5148 g Substanz. 8,0542 g Gewicht der alkoholischen Lösung. Drehung im 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 5,59° nach links.

$d_4^{20} = 0{,}8067$. $[\alpha]_D^{20} = -108{,}45°$.

---

[1]) Ber. 28, 1295 (1895); 31, 1420 (1898).

Über Valenzzentren. IV;

von

O. Hinsberg.

(Eingegangen am 24. April 1919.)

Das Prinzip der mehrfachen Valenzzentren, wie ich es in einer Reihe von Abhandlungen entwickelt habe[1]), kann schon heute als eine gute Hypothese betrachtet werden, denn es erlaubt die zusammenfassende Erklärung einer Reihe von Erscheinungen, welche bisher isoliert dastanden.

Die hierauf bezüglichen Betrachtungen, die bisher in verschiedenen Abhandlungen verstreut sind, mögen im folgenden im Zusammenhang, mit einigen Ergänzungen versehen, vorgetragen werden.

Sie beziehen sich im wesentlichen auf die Elemente der ersten Reihe des periodischen Systems und der darauf folgenden Reihen mit gerader Ordnungszahl, also der zweiten, vierten, sechsten und achten Reihe. Es wird angenommen, daß die vier ersten Elemente jeder Reihe ein Valenzzentrum, die vier folgenden zwei Valenzzentren enthalten. (Bei den übrigen Reihen ist die Anordnung der Valenzzentren bzw. der Valenzen eine andersartige.) Verglichen mit der von Rutherford und Bohr eingeführten Betrachtungsweise, nach welcher die Atome aus einem positiv geladenen Kern bestehen, um welchen Elektronen in einem oder mehreren Kreisen oder Ellipsen sich rasch bewegen — eine Betrachtungsweise, welche mehr den physikalischen Eigenschaften der Elemente (Spektrum, radioaktive Zerlegung) gerecht wird, haben die hier entwickelten Vorstellungen den Vorzug, sich enger an das chemische Verhalten der Elemente anzuschließen.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **93**, 302; **94**, 179 (1916); **95**, 121; **96**, 166 (1917).

Wahrscheinlich wird es beiden Methoden gemeinsam gelingen, ein ausreichendes Bild vom Bau der schweren Atome zu geben — für die leichten Atome des Wasserstoffs und Heliums genügt das Bohrsche Atommodell bereits. Sucht man diese Gemeinsamkeit herzustellen, so wäre Atomkern = Valenzzentrum zu setzen; dem Valenzstrich entspräche dann ein Valenzelektron, dem Bindestrich zwischen zwei Valenzzentren entsprächen zwei Valenzelektronen.

1. Diskontinuitäten im periodischen System. A priori wäre anzunehmen, daß innerhalb einer Reihe des periodischen Systems eine stetige Veränderung der chemischen und physikalischen Eigenschaften vorhanden sei. Eine solche finden wir auch, beim Eingehen auf die wirklich vorhandenen Verhältnisse, bei den ersten vier Gliedern der Reihen 1, 2, 4 usw. So nimmt z. B. in der ersten Reihe die Wertigkeit von Li bis zum C von eins bis vier zu und gleichlaufend hiermit steigen Schmelz- und Siedepunkt.

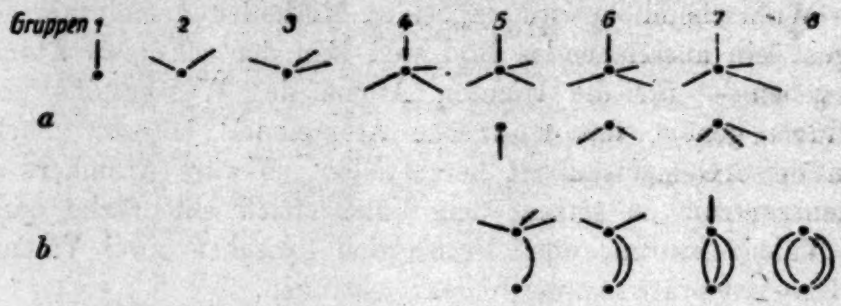
Beim fünften Glied der Reihe findet ein rapides Abfallen von Schmelz- und Siedepunkt statt. Bis zum Schluß der Reihe bleibt der Siedepunkt dann niedrig (N Siedepunkt bei 1 Atm. $-196°$, O $-182°$, Fl $-187°$, Ne $-233°$). Ähnliche Verhältnisse finden wir in der zweiten, vierten usw. Reihe des periodischen Systems; in den höheren Reihen allerdings nicht so prägnant wie in der ersten und zweiten Reihe.

Hier gibt die Theorie eine willkommene Erklärung, indem sie den Sprung in der Schmelz- und Siedepunktskurve mit dem Auftreten eines neuen, zweiten Valenzzentrums im Atom der Elemente der Gruppen 5—7 in Zusammenhang bringt.

Das zweite Valenzzentrum wirkt also durch seine Angliederung im Atom erniedrigend auf Schmelz- und Siedepunkt ein — ähnlich wie das Wasserstoffatom beim Eintritt in das Molekül einer chemischen Verbindung in vielen Fällen Schmelz- und Siedepunkt herabdrückt.

2. Die empirisch aufgefundene Regel, nach welcher bei vielen Elementen die Zahl 8 als Summe der positiven und negativen Valenzen auftritt, läßt sich wie folgt ableiten.

Die Atome der Elemente der Reihen 1, 2, 4 und 6 können durch nachfolgende Kernformeln dargestellt werden.



Negativen Liganden, wie O gegenüber, betätigen die Elemente der Gruppen 5—7 die Gesamtvalenzzahl (*a*), positiven Liganden (H, CH_3) gegenüber die Differentialvalenz (*b*). Die Summe der beiden Zahlen ist, wie man leicht sieht, $4 + n + 4 - n$ (wo n eine Zahl zwischen 1 und 4 ist), also = 8.

Die Abeggsche Regel[1]) ist ursprünglich für die gesamten Elemente des periodischen Systems aufgestellt worden; sie läßt sich aber für die Elemente der ersten vier Gruppen nicht aufrecht erhalten und gilt nur für die Gruppen 5, 6 und 7, da aber auch mit aller Schärfe.

3. Das Auftreten der nullwertigen Elemente am Ende der Reihen 1, 2, 4 und 6 erscheint im Licht der Hypothese als eine Fortsetzung des Valenzausgleichs der beiden Kerne, wie er bei den Gruppen 5—7 erfolgt. Die Wertigkeit geht in Gruppe 8 auf Null herab, weil die beiden Kerne gleichwertig (vierwertig) werden. Eine Auflösung der intraatomaren Bindungen unter Herstellung etwa einer Verbindung EO_4 konnte bisher experimentell nicht verwirklicht werden.[2])

Das Entwicklungsprinzip der Reihen 1, 2, 4 und 6 ist nach dem Gesagten klar. Die Anzahl der Valenzelektronen wächst innerhalb einer Reihe von 1 bis 7 an. Vom fünften Element der Reihe an ist ein teilweiser intraatomarer Ausgleich der Valenzen möglich. Die Valenzelektronen wandern dabei von der Außenfläche des Atoms in den Raum zwischen beiden Kernen. Diese „Innenwanderung" der Elektronen kann unter „Außenwanderung" rückgängig gemacht werden (z. B. beim Übergang des

[1]) Z. f. anorg. Chem. 39, 33 (1904).

[2]) Die Herstellung einer solchen Verbindung hat am meisten Aussicht auf Erfolg bei den Edelgasen mit hohem Atomgewicht, weil die Affinität zum Sauerstoff in den höheren Reihen zunimmt.

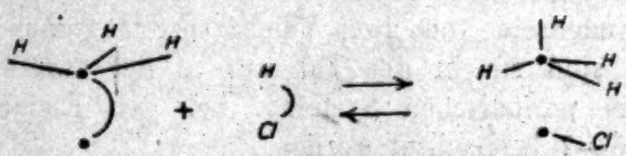
einwertigen Chlors in siebenwertiges Chlor). Beim achten Element der Reihe wird der Ausgleich der Elektronen unter Bildung eines inneren Ringes aus acht Elektronen definitiv und irreversibel. Nach den von Bohr entwickelten Vorstellungen bewegen sich diese acht Elektronen vielleicht in einer gemeinsamen Kreisbahn um die durch die Kerne gelegte Achse.

Der innere Ring wird vielleicht in die nächste Reihe übernommen.

4. Der Fähigkeit zur Bildung von Anionen, welche vielen Elementen der Gruppen 6 und 7 (Schwefel, Halogene) eigentümlich ist, liegt anscheinend das Bestreben der Atome zugrunde, ein durch teilweisen inneren Ausgleich besonders stabiles System, welches vier Elektronen auf jeden Kern oder acht Elektronen in einem inneren Ring enthält, zu bilden.

Das Modell, beispielsweise für das Fluorion, würde sich hierdurch dem des Neons nähern.[1])

5. Oniumverbindungen. Die Bildung von NH_4Cl aus gasförmiger HCl und NH_3 geht nach der hier vertretenen Anschauung wie folgt vor sich:



Das so gebildete Chlorammonium kann nach zwei Richtungen wieder zerfallen.

Bei höherer Temperatur tritt Rückbildung von HCl und NH_3 unter Wiederherstellung der inneren Bindung im Stickstoffatom ein. In wäßriger Lösung zerfällt Chlorammonium in Ionen

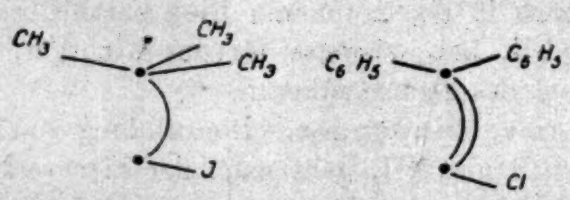
und $\overline{Cl}$.

[1]) Vgl. Kossel, Ann. d. Phys. 49, 229 (1916).

Die Erklärung des Vorganges ist einfach. Im unverbundenen Stickstoffatom stehen offenbar die Valenzelektronen des oberen vierwertigen Systems unter dem Einfluß nicht nur des eigenen Kerns, sondern auch des zweiten Kerns und ebenso wird das Valenzelektron des unteren Systems von dem ersten Kern beeinflußt.

Wird das vierwertige System durch Valenzausgleich mit vier H-Atomen stark in Anspruch genommen, so erscheint das einwertige System isoliert; es verhält sich wie ein einkerniges, einwertiges Element, d. h. etwa wie Na. Dementsprechend erlangt es die Eigenschaft, sich mit negativen Elementen oder Gruppen unter Salzbildung vereinigen zu können.[1])

Ähnliche Betrachtungen lassen sich für die Sulfoniumverbindungen anstellen. Hier wird die Ausschaltung des oberen Systems durch den Eintritt von drei Alkylgruppen bewirkt; das zweite System erhält dadurch Metallcharakter. Schließlich ergibt sich ein ähnliches Bild für das Diphenyljodoniumchlorid.



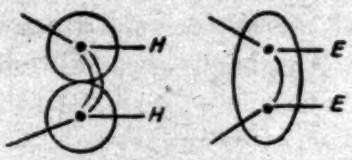
Die Fähigkeit zur Bildung von Oniumverbindungen setzt das Vorhandensein von zwei Valenzzentren voraus; dementsprechend sind sie in der Tat nur in der zweiten rechten Hälfte des periodischen Systems, bei den Elementen der Gruppen 5—7 beobachtet worden.

---

[1]) F. Wenzel hat sich neuerdings [Monatsh. f. Chem. 38, 267 (1917); dies. Journ. [2] 98, 155 (1918)] gleichfalls für das zweikernige N-Atom mit einem drei- und einem vierwertigen Kern ausgesprochen. Das experimentelle Material, welches Wenzel in den Monatsheften benutzt, ist vorläufig nicht sehr beweiskräftig; man wird weitere Versuche abwarten müssen. Ich muß übrigens, da Wenzel in diesem Falle meine Arbeiten nicht zitiert, bezüglich der Zweikernformel des N meine Priorität konstatieren; sie ist von mir bereits 1916 (dies. Journ. [2] 94, 179) aufgestellt worden. Das von Wenzel hinzugefügte Neue besteht in der Angabe über die nähere Beschaffenheit der beiden Kerne oder Valenzzentren; sie bestehen nach ihm aus drei bzw. vier miteinander verbundenen Valenzmassen.

6. Ringäquivalenz. Das Schwefelatom kann bekanntlich in tertiär ringförmigen Gebilden der Kohlenstoffreihe die Gruppe CH=CH unter annähernder Beibehaltung der chemischen und physikalischen Eigenschaften der Ausgangssubstanz ersetzen (Benzol–Thiophen). Es war dies bis vor kurzem ein schwer erklärbares Phänomen. Ich zeigte dann vor einiger Zeit[1]), daß man der Sache näher kommen kann unter der wahrscheinlichen Annahme, die Eigenschaften der aromatischen Verbindungen seien überwiegend durch ihre Struktur, d. h. durch die Anordnung und Bindungsweise der Bausteine des aromatischen Moleküls, der Atome, weniger durch die Art derselben bestimmt.

Die überaus große Ähnlichkeit von Thiophen und Benzol ist dann auf die Ähnlichkeit in der Struktur der beiden Moleküle zurückzuführen und ebenso die Ersetzbarkeit von CH=CH durch S auf eine analoge Struktur der beiden Gebilde, welche durch die folgenden Formelbilder ausgedrückt werden kann:



CH=CH S (in Thiophen)

Die beiden H-Atome der Gruppe CH=CH werden beim Schwefelatom durch zwei (nicht innerhalb des Atoms ausgeglichene) Valenzelektronen (*E*) vertreten.

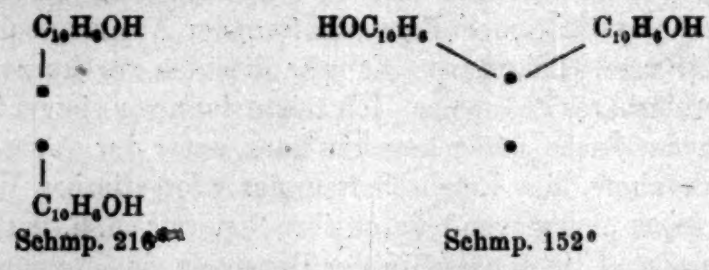
Das Thiophenproblem führt demnach direkt zur Zweikernformel des S-Atoms.

7. Schwefelisomerie. Es sind eine Anzahl von isomeren organischen Schwefelverbindungen bekannt, welche sich nur durch eine an das S-Atom geknüpfte Isomerie deuten lassen. Sucht man diese Verbindungen durch Formeln darzustellen, so zeigt sich, daß dies sehr schwierig ist, wenn man im Schwefelatom (ähnlich wie im C-Atom) ein Valenzzentrum annimmt. Dagegen gelingt die Deutung unter der Annahme, es seien zwei Valenzzentren im Schwefelatom vorhanden.

---

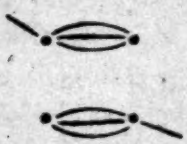
[1]) Dies. Journ. [2] 93, 302 (1916). Dort wird gezeigt, daß das Schwefelatom in zwei Formen, von denen die eine ein zwei- und ein vierwertiges, die andere zwei dreiwertige Valenzzentren hat, auftreten kann.

Ich führe als Beispiel nur die beiden isomeren β-Naphtolsulfide vom Schmp. 216° und 152° an, welche sich wie folgt formulieren lassen:



8. **Molekulargröße der Metalloide.** Ebenso wie die beiden Valenzsysteme der Elemente der Gruppen 5—7 des periodischen Systems sich innerhalb des Atoms teilweise ausgleichen können, sind sie imstande, sich von Atom zu Atom auszugleichen. Die beobachteten Molekulargewichte, wie Cl_2, N_2, O_2, O_3, S_8, P_4 usw., lassen sich so auf einfache Weise erklären.

Als Beispiel sei das Chlormolekül gewählt, bei welchem der intramolekulare Ausgleich etwa wie folgt zu denken ist.



Die Formel erhält eine gewisse Bestätigung durch die Molekulargrößen einiger Chloride in Dampfform oder Lösung (Cu_2Cl_2, Hg_2Cl_2, Ag_2Cl_2), welche auf die Existenz eines zweiwertigen Chlormoleküls schließen lassen.

Das hier Vorgebrachte gilt, wie schon weiter oben bemerkt, nur für die Reihen 1, 2, 4 und 6 des periodischen Systems, die Reihen 3, 5 und 7 zeigen eine andere Art der Anordnung bzw. Wertigkeit der Valenzzentren. Ich habe seinerzeit für die dritte und fünfte Reihe ein maximal sechswertiges Valenzzentrum angenommen, welchem sich ein maximal vierwertiges Valenzzentrum angliedert. Vielleicht liegen die Verhältnisse aber noch komplizierter. Hoffentlich werden experimentelle Untersuchungen imstande sein, hier weitere Aufklärung zu verschaffen.

Freiburg i/B.

Über die Chlorierung des Methans;

von

J. Pfeifer, F. Mauthner und O. Reitlinger.

(Eingegangen am 14. Januar 1919.)

Die Einwirkung von Chlor auf Methan wurde zuerst von Berthelot[1]) untersucht, welcher hierbei die Bildung von Chlormethyl feststellte. Unter veränderten Versuchsbedingungen haben später andere Forscher[2]) das Auftreten aller vier möglichen Chlorierungsprodukte des Methans beobachtet. In neuerer Zeit wurde diese Reaktion von verschiedener Seite weiter studiert behufs Verwertung der in großen Mengen in der Natur vorkommenden Erdgase. Szarvasy und Pfeifer[3]) haben die Chlorierung bei dunkler elektrischer Entladung durchgeführt und hierbei beträchtliche Mengen von Chlormethyl erhalten. Nachher hat Walter[4]) den Verlauf der Reaktion im Sonnenlicht in Quarzröhren untersucht und als Reaktionsprodukt hauptsächlich Tetrachlormethan erhalten. Tolloczko und Kling[5]) untersuchten die Chlorierung eines Naphtagases bei Gegenwart von Katalysatoren und stellten insbesondere den günstigen Verlauf der Reaktion bei Anwendung von Kupferchlorür fest. Dieselben Forscher studierten auch den Reaktionsvorgang bei künstlicher Belichtung[6])

---

[1]) Ann. chim. phys. (3) 52, 97 (1860).

[2]) Dumas, Ann. Chem. 33, 187 (1840); Damoiseau, Jahresber. 1881, S. 376; Regnault, Ann. Chem. 33, 328 (1840).

[3]) D.R.P. Nr. 242570.

[4]) D.R.P. Nr. 222919. Vgl. auch Baskerville u. Riederer, J. Engin. Chem. 5, 5 (1913).

[5]) Abh. der Krakauer Akademie der Wissenschaften, A 52, 295 (1912).

[6]) Abh. der Krakauer Akademie der Wissenschaften, A 52, 307 (1912). Vgl. auch Clayton u. Bedford, Chem. Centr. 1918, I, 610.

mit der Uviollampe. Tierkohle als Katalysator untersuchte Phillips.[1])

Zu unseren Versuchen verwandten wir ein Erdgas, welches fast reines Methan war, gar keine Äthylenkohlenwasserstoffe enthielt und nur durch geringe Mengen Sauerstoff und Stickstoff verunreinigt war. Methan und Chlor entnahmen wir aus Stahlbomben und bestimmten ihre Menge in zwei empirisch geeichten Durchströmungsmanometern. Die Gase wurden dann zuerst durch konzentrierte Schwefelsäure und hierauf durch Chlorcalcium gut getrocknet. Als Reaktionsraum benutzten wir ein Quarzrohr, welches in einem elektrischen Ofen auf die günstigste Reaktionstemperatur von 360—400° erhitzt wurde. Die Temperatur maßen wir durch ein elektrisches Pyrometer. Die aus dem Quarzrohr entweichenden Gase passierten ein Schlangenrohr, welches von kaltem Wasser umgeben war, und traten dann in ein Schlangenrohr, welches sich in einem Dewargefäß befand und mit Alkohol–Kohlensäure auf — 35 bis — 45° gekühlt war. Die Gase wurden hierauf zur Absorption der Salzsäure durch einen Spiralwäscher mit Wasser geleitet und sodann zur Entfernung des überschüssigen Chlors durch eine mit verdünnter Natronlauge gefüllte Spiralwaschflasche. Endlich wurde das Gas in ein Schlangenrohr geführt, welches in einem Dewargefäß auf — 79° gekühlt war. Im ersten Schlangenrohr kondensierten sich die schwerer flüchtigen Produkte, wie Tetrachlormethan, Chloroform und Dichlormethan, im zweiten, welches nach Beendigung des Versuches abgeschmolzen und so gewogen wurde, das Chlormethyl. Wir untersuchten den Verlauf der Reaktion zuerst bei Gegenwart von Antimonpentachlorid als Chlorüberträger, verließen dies nach kurzer Zeit und wandten das viel praktischere wasserfreie Eisenchlorid an. Zur Ermittlung der einzelnen Bestandteile im ersten Schlangenrohr wurde dessen Inhalt zunächst mit ganz verdünnter Natronlauge, dann mit wenig Wasser gut durchgeschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und mit einer gut wirkenden langen Hempelschen Kolonne der fraktionierten Destillation unterworfen. In den einzelnen Fraktionen wurde das Chlor gravimetrisch bestimmt und aus dem Halogengehalt

[1]) Trans. Am. Phil. Soc. 17, III, 210.

und der Menge der Fraktion der Gehalt an den einzelnen Reaktionsprodukten berechnet. Zu den eigentlichen Versuchen wurde immer erst geschritten, nachdem die Gase das auf die richtige Temperatur erhitzte Rohr eine Stunde lang durchströmt hatten.

Bei Verwendung von Antimonpentachlorid als Clorüberträger wurde das Chlor, bevor es ins Quarzrohr trat, durch eine mit wenig Antimonpentachlorid gefüllte Waschflasche geleitet, welche auf 150° erhitzt war. Vor dem Antimonpentachloridgefäß befand sich ein leeres Gefäß, um bei eventuellen kleinen Explosionen zur Aufnahme des ausgeschleuderten Antimonpentachlorids zu dienen. Das wasserfreie Eisenchlorid wurde im Quarzrohre selbst vorher erzeugt durch mehrstündiges Erhitzen von Eisenpulver im Chlorstrom bei beginnender Rotglut. Das Quarzrohr war außerdem bei diesen Versuchen mit kleinen Chamottstücken voll gefüllt.

I. Versuche mit Antimonpentachlorid als Chlorüberträger.

Mit Antimonpentachlorid wurde zunächst das Gasgemisch von 1 Vol. Methan und 2 Vol. Chlor untersucht. Das Material mehrerer Versuche wurde, wie oben angegeben, gereinigt und der fraktionierten Destillation unterworfen. Nach den analytischen Daten berechnet tritt das Chlor wie folgt in die einzelnen Produkte ein:

CH_2Cl_2	$CHCl_3$	CCl_4	HCl
5,8	20,3	5,9	32 %

Das Chlor tritt demnach zu 64 % in Reaktion.

II. Versuche mit Eisenchlorid als Chlorüberträger.

Bei den Versuchen mit Eisenchlorid als Chlorüberträger und bei Verwendung von gleichen Volumen Chlor und Methan trat das Chlor zu 86,4 % in Reaktion. Dieses verteilt sich auf die einzelnen Produkte wie folgt:

CH_3Cl	CH_2Cl_2	$CHCl_3$	CCl_4	HCl
5,8	15,7	21,7	nichts	43,2 %

Wendet man ein Gasgemisch von 1 Vol. Methan und 2 Vol.

Chlor an, so tritt das Chlor zu 83,6 % in Reaktion und verteilt sich auf die einzelnen Körper in folgender Weise:

CH_3Cl	CH_2Cl_2	$CHCl_3$	CCl_4	HCl
Spuren	13,25	22,2	6,35	41,8 %

Hierauf gingen wir zu den Versuchen über, bei welchen 2 Vol. Methan auf 1 Vol. Chlor kamen. Chlormethyl entstand zu 30,1 % der theoretisch möglichem Ausbeute auf die angewandte Chlormenge berechnet. Das Chlor trat zu etwa 85 % in Reaktion. Die übrigen Produkte waren zu ungefähr gleichen Teilen Chloroform und Dichlormethan. Bei weiteren Versuchen mit noch größerem Methanüberschuß, 3 Vol. Methan auf 1 Vol. Chlor, entstand Chlormethyl zu 40 % der Theorie.

Es wurden auch Versuche angestellt, Tetrachlorkohlenstoff als Hauptprodukt zu erhalten. Dabei mußte Chlor in großem Überschnß angewandt werden. Da mit einer größeren Menge Chlor als 1 Vol. auf 1 Vol. Methan stets heftige Explosionen erfolgten — bei Methanüberschüß treten gar keine Explosionen auf —, so wurde Stickstoff als Verdünnungsmittel benutzt. Bei Verwendung von 1 Vol. Methan, 3 Vol. Chlor und 2 Vol. Stickstoff erhielten wir ein Gemisch von Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff.

Zur Kenntnis des Ghedda- oder ostindischen Wachses.

II. Säuren desselben;[1]

von

A. Lipp† und E. Kovács.

[Mitteilung aus dem org.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule München.[2]]

(Eingegangen am 1. Juli 1919.)

In einer von dem einen von uns gemeinsam mit E. Kuhn[3]) ausgeführten Untersuchung wurde die Anwesenheit von Margarinsäure und einer Oxysäure, entweder Oxypalmitin- oder -margarinsäure im ostindischen Wachs wahrscheinlich gemacht. Eine weitere Säure vom Schmp. 93—94°, die darin aufgefunden wurde, ist damals mit Vorbehalt als Melissinsäure angesprochen worden. Eine neuere Untersuchung, die der eine von uns mit E. Casimir[4]) anstellte, hat aber ergeben, daß es eine neue, bisher nicht beschriebene Säure ist. In Spuren wurde die Anwesenheit von Buttersäure in dem erwähnten Wachs konstatiert.

Im nachstehenden soll der Beweis erbracht werden, daß im ostindischen Wachs tatsächlich Margarin- und Oxymargarinsäure vorkommen. Nebenbei ist auch das Vorkommen sehr

---

[1]) I. Abhandlung dies. Journ. 86, 184 (1912). Die in obiger Abhandlung und in der folgenden mitgeteilten Ergebnisse waren experimentell bereits im Jahre 1914 abgeschlossen. Kurzes Referat darüber vgl. G. Buchner, Chem. Ztg. 1918, S. 373. Die Veröffentlichung des wissenschaftlichen Nachlasses meines Vaters ist mir erst jetzt möglich, da ich bis Mitte März d. J. im Heeresdienst stand. P. Lipp.

[2]) Vgl. Eugen Kovács, Über die Säuren des Gheddawachses; Diss. der Technischen Hochschule München 1912.

[3]) Eugen Kuhn, Über Gheddawachs; Diss. der Technischen Hochschule München 1909.

[4]) Vgl. nächste Abhandlung.

geringer Mengen Ameisensäure neben Buttersäure festgestellt worden.

Um die Säuren des ostindischen Wachses zu gewinnen, wurden 150 g davon mit 750 ccm n-alkoholischem Kali (entsprechend 46,2 g KOH) 10 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Hierauf ist der Alkohol möglichst vollständig abdestilliert und der Rückstand längere Zeit auf dem siedenden Wasserbade in einer Porzellanschale getrocknet worden. Die Trennung der Kohlenwasserstoffe und des Wachsalkohols von den Kaliumsalzen erfolgte mittels niedrig siedenden Petroläthers (Siedep. 30—70°).

Die verseifte Masse mischten wir mit so viel grobkörnigem, sorgfältig gereinigtem und trockenem Quarzsand, bis ein lockeres, leicht extrahierbares Material vorlag. Die Extraktion, welche bis zur Vollendung 150 Stunden beanspruchte, nahmen wir in zwei Soxhletapparaten vor.

Zur Abscheidung der Säuren aus den Kaliumsalzen versetzten wir die erschöpfte Mischung von Sand und Seife in einem geräumigen Scheidetrichter mit viel 20prozent. Salzsäure und gleichzeitig mit Äther, welcher die freigemachte Säure auflöst, weil sie sonst unzersetzte Seife umhüllt und die vollständige Zersetzung sehr erschwert. Man erhält so eine wäßrige salzsaure Schicht mit Sand am Boden und darüber eine braun gefärbte ätherische Lösung, in welcher ein flockiger Niederschlag verteilt ist. Letztere wurde nebst Niederschlag so lange mit Wasser gewaschen, bis alle Salzsäure entfernt war. Die in Äther unlösliche oder schwer lösliche Säure filtrierten wir ab und wuschen sie mit Äther aus. Sie stellt die vermeintliche Melissinsäure dar. Die bei ihrer gemeinschaftlich mit Casimir ausgeführten Untersuchung erhaltenen Resultate sind in der nächsten Abhandlung niedergelegt.

Hier sei nur auf die Untersuchung der in Äther löslichen Säuren genauer eingegangen.

Der Äther wurde abdestilliert und der Rückstand mit Wasserdampf behandelt, um etwa vorhandene flüchtige Säuren von nichtflüchtigen zu trennen. Als keine flüchtigen Säuren mehr übergingen, wurde das Destillat mit Sodalösung neutralisiert und eingedampft. Eine Probe des Rückstandes gab

beim Versetzen mit starker Schwefelsäure den charakteristischen Geruch nach Buttersäure.

Hierauf wurde versucht, das Silbersalz dieser Säure darzustellen, um darin eine Silberbestimmung auszuführen. Der Salzrückstand wurde durch Ausziehen mit absolutem Alkohol von überschüssigem Natriumcarbonat befreit und die alkoholische Lösung eingedampft. Die wäßrige Lösung des Rückstandes gab mit Silbernitratlösung einen weißen Niederschlag, welcher aber schon bei gelindem Erwärmen unter Silberabscheidung schwarz wurde.

Dies deutete auf die Anwesenheit von Ameisensäure hin, die dann mit Quecksilberchlorid sicher nachgewiesen wurde.

Nach der Oxydation der Ameisensäure durch Erhitzen mit überschüssigem Silbernitrat konnten zwar einige Kryställchen von buttersaurem Silber erhalten werden, die aber für eine Silberbestimmung nicht ausreichten; mit konzentrierter Schwefelsäure betupft, trat der Geruch nach Buttersäure auf.

Die durch Destillation mit Wasserdampf von den flüchtigen Säuren getrennten Wachssäuren sind auf dem Wasserbade gut getrocknet und im geschmolzenen Zustande mit reinem, grobkörnigem Sand gemischt worden. Die lockere Mischung unterwarfen wir im Soxhletapparat mit niedrig siedendem Petroläther (30—70° Siedep.) der fraktionierten Extraktion. Über das dabei eingehaltene Verfahren und über die erhaltenen Resultate gibt nachstehende Tabelle Aufschluß.

Die mit „*a*“ bezeichneten Ausscheidungen krystallisierten sämtlich aus den unmittelbar erhaltenen Fraktionen beim Erkalten aus. Sie bildeten kleine mikroskopische Nädelchen, welche bei der 1. und 2. Fraktion zu größeren Warzen vereinigt waren. Die darauf folgenden Ausscheidungen aus den einzelnen Fraktionen wurden erst bei mehr oder weniger starkem Einengen der von der ersten Ausscheidung getrennten Auszüge erhalten und bildeten meist warzige Aggregate von weniger deutlich ausgebildeten Kryställchen. 1 *d* und 2 *c* konnten nur durch Ausfrieren (Temp. −8°) krystallinisch erhalten werden. 1 *e* hinterblieb als gelbliche, wachsartige Masse nach vollständigem Abdestillieren des Lösungsmittels.

Nach der 18. Extraktion war der Rückstand völlig erschöpft.

Fraktionierte Extraktion.

Fraktion	Dauer der Extr.	Schmelzpunkt der beim Abkühlen sich ausscheidenden Teile				
		42—44°	49—50°	51—52°	53—54°	55—56°
1	1/2 St.	1*a*, 1*b*	1*c*, 1*d*		1*e*	
2	1/2 „	15 g	2*e*		2*a*, 2*b*	
3	1 „				3*a*, 3*b*	
4	1 „			4*a*	4*b*	
5	1 1/2 „			5*a*	5*b*	
6	1 1/2 „		5 g		6*a*	
7	2 „				7*a*	
8	2 1/2 „				8*a*	
9	3 „				9*a*	
10	3 „				10*a*	
11	4 „				11*a*	
12	5 „				12*a*	
13	5 „					13*a*
14	7 „					14*a*
15	8 „					15*a*
16	8 „					16*a*
17	10 „					17*a*
18	14 „					18*a*
					18 g	

a = 1. Ausscheidung
b = 2. „
c = 3. „
d = 4. „
e = 5. „

Bei genauerer Betrachtung der Tabelle erkennt man sofort, daß sich das extrahierte Säuregemisch aus zwei Hauptfraktionen zusammensetzt, nämlich aus einer niedrig schmelzenden, die im Mittel den Schmp. 42—44° besitzt, und einer höher schmelzenden mit einem mittleren Schmp. von 56°. Was zwischen diesen beiden Grenzen schmilzt, stellt sehr wahrscheinlich ein Gemisch der beiden Fraktionen dar.

Von dieser Voraussetzung ausgehend, sind die annähernd gleichen Schmelzpunkt besitzenden Fraktionen zu zwei Hauptfraktionen und einer Mittelfraktion vereinigt worden. Von diesen wurden die beiden ersteren (I und III) genauer untersucht, während Fraktion II nur einer weiteren Scheidung unter-

worfen und der niedrig schmelzende Anteil mit Fraktion III vereinigt und gemeinsam untersucht worden ist.

Fraktion I umfaßt die Ausscheidungen:

1*e*, 2*a*, 2*b*, 3*a*, 3*b*, 4*b*, 5*b*, 6*a*, 7*a*, 8*a*, 9*a*, 10*a*, 11*a*, 12*a*, 13*a*, 14*a*, 15*a*, 16*a*, 17*a*, 18*a* mit dem Schmp. 53—56°.

Fraktion II die Ausscheidungen:

1*c*, 1*d*, 2*c*, 4*a*, 5*a*, Schmp. 49—52°.

Fraktion III: 1*a* und 1*b*, Schmp. 42—44°.

Untersuchung der Fraktion I.

Sie erwies sich in Äther, Alkohol, Chloroform und Benzol schon bei gewöhnlicher, in Petroläther dagegen nur bei höherer Temperatur als leicht löslich, daher eignet sich letzterer besonders zum Umkrystallisieren. Nachdem dies dreimal wiederholt worden war, schmolz die Säure bei 57°. Es war naheliegend, daß sie die schon in verschiedenen Wachssorten aufgefundene Palmitinsäure darstelle, die nur noch nicht ganz rein war. Daher wurde versucht, sie im Vakuum zu destillieren, da nach Krafft[1]) Palmitinsäure unter 15 mm Druck bei 215°, unter 100 mm bei 268,5° unzersetzt übergehen soll.

Die Destillation wurde bei 35 mm versucht, allein dabei trat starke Zersetzung ein, so daß sie mißglückte.

Nach diesem vergeblichen Versuch strebten wir eine weitere Reinigung durch Umkrystallisieren aus Petroläther an. Nach fünfmaliger Wiederholung desselben resultierte ein krystallisierter Körper, welcher konstant bei 58° schmolz. Zur Entfernung des anhängenden Petroläthers wurde er 2 Stunden lang unter 35 mm Druck auf 100° erhitzt und lieferte nach längerem Stehen im Vakuum folgende Analysenwerte:

0,1837, 0,2619 g gaben 0,4801, 0,6864 g CO_2 u. 0,1957, 0,2850 g H_2O.

Ber. für	$C_{17}H_{34}O_3$:	$C_{16}H_{32}O_3$:	Gefunden:	
C	71,26	70,52	71,30	71,50 %
H	11,97	11,82	11,92	12,18 „ .

Nach diesen Resultaten kann nur eine Oxymargarinsäure, nicht aber Oxypalmitinsäure vorliegen. Palmitinsäure war überhaupt ausgeschlossen.

---

[1]) Ber. 12, 1670 (1879).

Zwei Bestimmungen der Säurezahl (mittels n/10-alkoholischem KOH und Phenolphtalein) ergaben im Mittel 200,3 (berechnet für Oxymargarinsäure: 196). Die Resultate der Analyse im Zusammenhalt mit dem der Säurezahlbestimmung schließen das Vorliegen eines Gemisches wohl aus. Mit den in der Literatur beschriebenen Oxymargarinsäuren stimmt aber die aus dem ostindischen Wachs isolierte nicht überein. Eine Oxymargarinsäure wurde von Ebert[1]) neben Palmitin- und Margarinsäure im Leichenwachs nachgewiesen; diese hat aber den Schmp. 80°. Ebenso ist sie verschieden von der von Le Sueur[2]) dargestellten Oxymargarinsäure, von der er den Schmelzpunkt zu 87° angibt und die nach L. Schneider[3]) höchstwahrscheinlich n-α-Hydroxymargarinsäure ist, wenn für letztere auch der Schmp. 80°, also der gleiche wie für die Säure aus Leichenwachs gefunden wurde.

Gehört die Oxysäure aus dem ostindischen Wachs der normalen Reihe an und ist ihre Isomerie mit den erwähnten Säuren nur durch eine verschiedene Stellung der Hydroxylgruppe bedingt, so muß durch einen Ersatz dieser Gruppe mit einem Wasserstoffatom normale Heptadecylsäure oder Margarinsäure entstehen.

Reduktion der Oxysäure.

Wir stellten daher Versuche zur Reduktion der Oxymargarinsäure an. Sie wurde durch Erhitzen mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure in eine jodhaltige Säure übergeführt und diese, ohne sie weiter zu reinigen, zunächst in alkoholischer Lösung mit Zink und Salzsäure reduziert.[4])

Allein es gelang auf diesem Wege nicht, ein einheitliches Reduktionsprodukt zu erhalten.

Da bei einem zweiten Versuche beabsichtigt war, die jodierte Säure rein zu erhalten, wurde bei ihrer Darstellung die Temperatur tiefer gehalten als beim ersten Versuch. Die Oxysäure wurde mit der zehnfachen Menge konzentrierter Jod-

[1]) Ber. 8, 775 (1875).
[2]) Journ. Chem. Soc. 85, 836 (1904) u. Proc. Chem. Soc. 1904—1906.
[3]) Diss., Techn. Hochschule München 1913.
[4]) Vgl. Saytzeff, dies. Journ. [2] 33, 308 (1859).

wasserstoffsäure (Siedep. 127°) im zugeschmolzenen Rohr drei Stunden im kochenden Wasserbade erhitzt. Das Reaktionsprodukt hatte nach Hinwegnahme des freien Jods mit schwefliger Säure und nach dem Trocknen den Schmp. 34—35°.

Die Reinigung der jodhaltigen Säure bot größere Schwierigkeiten, weil sie in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln schon in der Kälte sehr leicht löslich ist. Es gelingt zwar, aus der Acetonlösung die Säure durch entsprechenden Wasserzusatz in weißen nadelförmigen Krystallen zu erhalten, die bei 41,5° schmelzen, aber sie sind nicht reine Jodmargarinsäure. Eine Jodbestimmung darin ergab nämlich statt der theoretisch verlangten 32,0% nur 29,71% Jod.

Da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, daß bei der Herstellung der Jodmargarinsäure ein Teil der Oxymargarinsäure unverändert bleibt, während ein Teil der gebildeten Jodmargarinsäure schon der Reduktion anheimfiel, so wurde auf die Gewinnung der reinen jodierten Säure verzichtet und versucht, durch kräftiges Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure eine vollständige Reduktion zu erzielen.

Wir erhitzten 1,7 g der jodierten Säure mit 20 g konzentrierter Jodwasserstoffsäure 3 Stunden lang auf 200°. Da das Reduktionsprodukt noch gebundenes Jod enthielt, wurde es neuerdings mit 30 g konzentrierter Jodwasserstoffsäure 6 Stunden auf 220° erhitzt. So gelang es, nach der Behandlung mit schwefliger Säure ein jodfreies Reduktionsprodukt zu gewinnen, das jetzt hart und krystallinisch war und nicht wachsweich wie früher. Es löste sich leicht in Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform, etwas schwerer in Petroläther.

Zum Umkrystallisieren wurde Methylalkohol als geeignet befunden, freilich schien dabei eine geringe Veresterung einzutreten, die zwar ohne Einfluß auf die Resultate der Analyse war, wodurch aber der Schmelzpunkt der erhaltenen Säure erniedrigt worden ist.

Aus der methylalkoholischen Lösung wurde durch wiederholtes Umkrystallisieren die Säure in weißen Nädelchen vom Schmp. 53,5° erhalten, der bei weiterem Umkrystallisieren sich nicht änderte. Säurezahlbestimmung und Analyse lieferten folgende Resultate:

0,4134, 0,8786 g verbrauchten 15,1, 14,1 ccm n/10-Kalilösung.

Gef. Säurezahl $C_{17}H_{34}O_2$ (207,6) −2,6, +1,0.

0,1842, 0,1336 g gaben 0,3710, 0,3686 g CO_2 u. 0,1522, 0,1495 g H_2O.

Gef. $C_{17}H_{34}O_2$ für C (75,47) −0,05, −0,2 %;
für H (12,68) +0,01, −0,16 „ .

Es kann daher kein Zweifel bestehen, daß Margarinsäure vorliegt. Zwar ist der Schmelzpunkt etwas zu niedrig, da er für Margarinsäure von Krafft[1]) zu 59,8°, von Le Sueur[2]) zu 60—61°, und von L. Schneider[3]) zu 59,5—60,5° angegeben wird. Allein diese Tatsache dürfte, wie schon erwähnt, durch eine geringfügige Veresterung beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol verursacht sein.

Zur näheren Charakterisierung ist noch der Methylester dargestellt worden. Die Auflösung der Säure in Methylalkohol sättigten wir in der Hitze mit Salzsäuregas und gossen die Lösung nach dem Erkalten in Wasser. Den ausgeschiedenen Ester nahmen wir in Äther auf und wuschen die Lösung mit einer schwachen Pottaschelösung. Nach dem Trocknen mit Pottasche und Abdestillieren des Äthers blieb der Ester als eine bei 20—21° schmelzende krystallinische Substanz zurück. Er ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich und krystallisiert unter 20° in strahlig verwachsenen Nädelchen. Der angegebene Schmelzpunkt ist etwas zu niedrig; allein die geringe Menge reichte zur vollständigen Reinigung nicht aus. Nach dem Ergebnis der Analyse lag Margarinsäuremethylester vor.

0,1764, 0,2526 g gaben 0,4900, 0,7001 g CO_2 u. 0,2002, 0,2880 g H_2O.

Gef. $C_{17}H_{33}O_2CH_3$ für C (75,98) −0,2, −0,37 %;
für H (12,76) −0,06, ±0,0 „ .

Die Säure vom Schmp. 58° aus Fraktion I läßt sich also jodieren und durch Reduktion mit HJ in Margarinsäure überführen. Sie muß daher als eine Oxymargarinsäure angesehen werden.

---

[1]) Ber. 12, 1673 (1879).

[2]) Journ. Chem. Soc. 85, 836 (1904).

[3]) Synthese und näheres Studium der Margarinsäure. Diss. der Technischen Hochschule München 1913, S. 15.

Untersuchung der Fraktion II.

Dieser Teil umfaßte Säuren vom Schmp. 49—52°. Er erwies sich als leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform und Aceton, dagegen schwer in wäßrigem Aceton und wäßrigem Alkohol. Nach verschiedenen Versuchen zeigte sich Aceton am geeignetsten zur weiteren Trennung, die aber nur eine annähernde war.

Die erste Krystallisation aus wäßrigem Aceton ergab eine Abscheidung mit dem Schmp. 54°. Aus der Mutterlauge schieden sich Säuren vom Schmp. 43° ab. Die erste Abscheidung wurde dann wiederholt aus wäßrigem Aceton umkrystallisiert, wodurch der Schmelzpunkt allmählich auf 77,5° stieg, während aus den Mutterlaugen in jedem einzelnen Falle beim Verdünnen mit Wasser zwischen 44 und 50° schmelzende Säuren ausfielen. Diese wurden gemeinsam mit Fraktion III untersucht.

Aus dem bei 77,5° schmelzenden Anteil konnte durch weiteres Umkrystallisieren aus Essigester eine Säure vom Schmp. 85° erhalten werden. Sie war jedenfalls unreine vermeintliche Melissinsäure, die wegen der geringen Menge nicht weiter untersucht wurde. Bei der Behandlung mit Äther war dieser geringe Teil noch in Lösung geblieben.

Untersuchung der Fraktion III.

In dieser Fraktion sind, wie schon erwähnt, alle Säureanteile vereinigt worden, die den gleichen mittleren Schmelzpunkt von 42—44° besaßen. Auch die entsprechenden Säuren von der Verarbeitung einer zweiten Menge von 150 g Wachs, die ganz ähnlich durchgeführt wurde, wie die von der ersten, weiter oben beschriebenen Darstellung sind hinzugefügt worden. Nur hat sich dabei zur Abscheidung der letzten Reste der höher schmelzenden, damals als Melissinsäure angesehenen Säure eine Behandlung mit Aceton als vorteilhaft erwiesen.

Die bei der Destillation mit Wasserdampf im Rückstand gebliebenen Säuren lösten wir in Aceton und ließen die Lösung einige Zeit stehen. Dadurch schied sich eine geringe Menge einer Säure mit dem Schmp. 88—89° ab, die bei der Behandlung mit Äther in Lösung gegangen war.

Aus der filtrierten Acetonlösung wurden dann mit Wasser sämtliche Säuren ausgefällt und wie früher durch fraktionierte Extraktion mit Petroläther in eine Hauptfraktion von Säuren mit dem Schmp. 55—56°, in der, wie im vorhergehenden beschrieben, die Oxymargarinsäure nachgewiesen wurde, und in eine solche von Säuren mit dem Schmp. 42—44° getrennt.

Zur Untersuchung dieses Säureanteils wurde zunächst auf ungesättigte Säuren geprüft, da der niedere Schmelzpunkt durch deren Anwesenheit hätte bedingt sein können.

Eine Chloroformlösung von einer Probe der Säuren mit einer ebensolchen Lösung von Brom versetzt, absorbierte so geringe Mengen davon, daß ungesättigte Säuren nicht oder nur in Spuren vorhanden sein konnten.

In allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln waren die Säuren dieser Hauptfraktion leicht löslich, weshalb ihre Trennung durch Krystallisation als aussichtslos erschien. Wir führten sie daher in die Methylester über und unterwarfen diese der fraktionierten Destillation im Vakuum.

15,5 g der Säuren wurden in 75 g Methylalkohol gelöst und die Lösung in der Siedehitze mit Salzsäuregas gesättigt. Dabei schied sich ein öliger Ester aus. Dieser wurde mit der Lösung in das mehrfache Volumen Wasser gegossen, worin das Veresterungsprodukt zu einer braun gefärbten Masse erstarrte. Diese nahmen wir in Äther auf, wuschen die Lösung mit schwacher Pottaschelösung und Wasser, trockneten mit Pottasche und destillierten den Äther ab. Den wachsartig erstarrten Rückstand unterwarfen wir bei 9 mm Druck der fraktionierten Destillation, über deren Verlauf nachstehende Tabelle ein Bild gibt.

Druck: 9 mm.

Fraktion	Siedepunkt	Bemerkungen
1	bis 180°	Vorlauf (nur geringe Menge,
2	180—190°	
3	190—200°	Hauptfraktion
4	200—220°	(unbedeutend)
5	220—300°	Nachlauf (Schmp. 37°)

Als Rückstand blieb eine braun gefärbte Masse, aus der sich keine einheitliche Substanz gewinnen ließ.

Die Fraktionen 2, 3 und 4 wurden vereinigt und nochmals bei 9 mm destilliert. Bis 184° ging ein unbedeutender Vorlauf über, dann folgte von 184—187° die Hauptmenge und bis 200° ein geringer Nachlauf. Im Fraktionskolben blieb ganz wenig Rückstand.

Die Hauptfraktion ergab bei der weiteren Untersuchung folgende Resultate. Sie stellte ein in flachen Nadeln erstarrendes, schwach grünlich gefärbtes Produkt dar, welches bei 25,5—26° schmolz. Es ist in Äther, Alkohol, Petroläther, Chloroform und Aceton leicht löslich. Beim Erhitzen mit Alkalien wird es leicht verseift.

Durch zweistündiges Kochen am Rückflußkühler mit n/10-alkoholischem Kali und Zurücktitrieren mit n/10-Salzsäure wurde die Verseifungszahl bestimmt.

0,5053, 0,6646 g verbrauchten 18,19, 23,62 ccm n/10-Kalilösung.
Gef. Verseifungszahl $C_{17}H_{33}O_2CH_3$ (197,3) +4,7, +2,0.

0,1928, 0,1634 g gaben 0,5352, 0,4544 g CO_2 u. 0,2235, 0,1890 g H_2O.
Gef. $C_{17}H_{33}O_2CH_3$ für C (75,98) −0,25, −0,11 %;
für H (12,76) +0,21, +0,18 „ .

Nach diesen Resultaten liegt der Margarinsäuremethylester vor, der nach L. Schneider[1]) bei 27° schmilzt.

Das bei der Bestimmung der Verseifungszahl gewonnene Kaliumsalz wurde zur Abscheidung der freien Säure benutzt. Durch Abdampfen verjagten wir den Alkohol vollständig, lösten den Rückstand in heißem Wasser auf und gossen die Lösung in Salzsäure. Die ausgeschiedene flockige Säure wurde nach dem Abfiltrieren gut mit Wasser ausgewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuumexsiccator getrocknet. Sie schmolz dann bei 57,5° und lieferte bei der Säurezahlbestimmung und Analyse folgende Resultate:

0,6125, 0,4030 g verbrauchten 23,04, 15,35 ccm n/10-Kalilösung.
Gef. Säurezahl $C_{17}H_{33}O_2$ (207,6) +3,5, +6,1.

0,1582, 0,1822 g gaben 0,4381, 0,5035 g CO_2 u. 0,1793, 0,2054 g H_2O
Gef. $C_{17}H_{34}O_2$ für C (75,47) +0,08, −0,08 %;
für H (12,68) ±0,0, −0,07 „ .

Hiernach und unter Berücksichtigung der Resultate, welche die Untersuchung des Methylesters ergab, kann kein Zweifel

[1]) Diss., Techn. Hochschule München 1913, S. 16.

bestehen, daß die Säure eine Heptadecylsäure und zwar Margarinsäure ist, wenn auch der Schmelzpunkt etwas tiefer, nämlich bei 57,5° gefunden wurde, während er für Margarinsäure (vgl. weiter oben) zu 59,5° und 60—61° angegeben wird. Übrigens wurde auch für die Margarinsäure aus dem ostindischen Wachs nach der Wiedergewinnung aus ihrem Amid der gleiche Schmp. 59,5—60° gefunden, wie weiter unten erwähnt wird.

Zur weiteren Identifizierung der Säure wurde noch das Amid dargestellt.

Margarinsäureamid. Nach den Angaben von Le Sueur kann man es aus dem Methylester durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 170° im zugeschmolzenen Rohr erhalten. Nach unseren Versuchen gelingt es auf diese Weise auch beim Erhitzen auf 180° nur sehr schwer, den Ester in das Amid überzuführen.

Wir stellten es daher über das Säurechlorid entsprechend den Angaben von Krafft[1]) für die Darstellung von Amiden höherer Fettsäuren dar.

Aus dem Methylester gewonnene Säure wurde mit der entsprechenden Menge Phosphorpentachlorid zunächst bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei Wasserbadwärme behandelt und das Reaktionsprodukt in konzentriertes, mit Eis gekühltes Ammoniak eingetragen. Den ausgeschiedenen krystallinischen Körper filtrierten wir ab, wuschen ihn gut mit Wasser aus und krystallisierten ihn aus wäßrigem Alkohol um, bis der Schmelzpunkt konstant bei 103° blieb. Nach Le Sueur[2]) soll das Amid bei 106° schmelzen, doch scheint diese Angabe nicht ganz zutreffend zu sein, da L. Schneider[3]) für das reine Amid aus dem synthetischen Margarinsäurenitril gleichfalls den Schmp. 103° fand.

In wäßrigem Alkohol ist es schwer, in Äther und Petroläther fast unlöslich. Aus der heißen Lösung in wäßrigem Alkohol krystallisiert es in sternförmig verwachsenen Nädelchen, welche unter dem Mikroskop ganz einheitlichen Charakter

[1]) Ber. 15, 1728 (1882).
[2]) Journ. Chem. Soc. 85, 836 (1904).
[3]) Diss., Techn. Hochschule München 1913, S. 13.

zeigen. Für die Analyse wurde es über Schwefelsäure getrocknet:

0,1326 g gaben 0,3675 g CO_2 und 0,1572 g H_2O.
0,1472 g gaben 7,5 ccm N bei 21° und 711 mm.

Gef. $C_{17}H_{35}ON$ für C (75,76) −0,14 %;
für H (13,10) +0,17 „;
für N (5,20) +0,25 „.

Um den Schmelzpunkt der reinen Margarinsäure selbst sicher feststellen zu können, wurde sie aus dem vollständig rein vorliegenden Amid zurückgewonnen.

Beim zweistündigen Erhitzen desselben mit alkoholischem Kali auf dem Wasserbade hatte die Verseifung nur zu geringem Teil stattgefunden. Daher wurde es 4 Stunden lang mit Salzsäure (1,10 spez. Gew.) im zugeschmolzenen Rohr auf 200° erhitzt.[1]) Das abfiltrierte und ausgewaschene feste Reaktionsprodukt erwärmten wir mit Pottaschelösung, filtrierten die heiße Lösung von einem geringen unlöslichen Anteil ab und versetzten das Filtrat mit Salzsäure. Die abgeschiedene Säure wurde nach dem Auswaschen mit Wasser getrocknet und aus Petroläther umkrystallisiert. Die so erhaltene Säure hatte den Schmp. 59,5—60°, wie er für die Margarinsäure angegeben wird. Bei weiterem Umkrystallisieren blieb er konstant.

Die mitgeteilten Resultate liefern den Beweis, daß in den Säuren des ostindischen Wachses unter anderen mit Sicherheit Margarin- und Oxymargarinsäure enthalten sind.

---

[1]) Nach späteren Versuchen eignet sich zur Spaltung des Amids am besten die Methode von Bouveault.

Zur Kenntnis des Ghedda- oder ostindischen Wachses.

III. Kohlenwasserstoffe und die Säuren; [1])

von

A. Lipp† und E. Casimir.

[Mitteilung aus dem org.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule München.[2])]

(Eingegangen am 1. Juli 1919.)

Bisher ist bei der Untersuchung des ostindischen Wachses keine Rücksicht darauf genommen worden, welche Säuren im freien Zustande und welche als Ester darin vorkommen. Diese Frage suchte ich gemeinsam mit E. Casimir durch eine weitere Untersuchung dieser Wachsart zu entscheiden. Dabei sollten die bisherigen Ergebnisse besonders auch bezüglich der Kohlenwasserstoffe kontrolliert und erweitert und gleichzeitig die Mengenverhältnisse der einzelnen Bestandteile annähernd festgestellt werden.

Vorweg sei folgendes erwähnt. Von den Säuren bilden den Hauptbestandteil Oxymargarinsäure und Margarinsäure. Die höchstschmelzende Säure (Schmp. 91° bzw. 93—94°) ist keine Melissinsäure, wie früher vermutet[3]), sondern eine Säure mit höherem Kohlenstoffgehalt, der wir den Namen Gheddasäure gegeben haben. Außerdem stellten wir das Vorkommen einer geringen Menge einer isomeren Oxymargarinsäure, dann von Palmitinsäure und Cerotinsäure, sowie Spuren von Essig-

---

[1]) I. Abh. dies. Journ. 86, 184 (1912). II. Abh. s. vorhergehende Abhandlung.

[2]) E. Casimir, Über das Gheddawachs; Diss., Techn. Hochschule München 1914.

[3]) E. Kuhn, Über Gheddawachs; Diss. der Techn. Hochschule München 1909.

säure fest. Von diesen Säuren sind die Ghedda- und Cerotinsäure im freien Zustande im Gheddawachs enthalten, alle übrigen aber als Cerylester.

Von den Kohlenwasserstoffen, die seinerzeit nur dürftig untersucht werden konnten[1]), ist damals das Vorkommen zweier gesättigter Vertreter festgestellt worden; wir gaben ihnen die Formeln $C_{26}H_{54}$ und $C_{30}H_{62}$. Die Frage, ob noch ein dritter Kohlenwasserstoff im Gheddawachs enthalten ist, mußte offen gelassen werden. Die beiden Kohlenwasserstoffe sind, wie in vorliegender Abhandlung festgestellt, Heptacosan, $C_{27}H_{56}$ und Hentriacontan, $C_{31}H_{64}$. Ein dritter kommt nicht, wenigstens nicht in isolierbarer Menge vor.

A. Kohlenwasserstoffe.

Zu ihrer Gewinnung wurden 300 g Wachs mit 1500 ccm einer alkoholischen Normallösung von Ätzkali 10 Stunden lang am Rückflußkühler im kochenden Wasserbad erhitzt. Von dem Verseifungsprodukt wurde der Alkohol abdestilliert, der Rückstand wiederholt mit Wasser eingedampft und schließlich scharf getrocknet. In geschmolzenem Zustande mischten wir ihn mit so viel trockenem Quarzsand, daß ein lockeres, nicht mehr zusammenbackendes Produkt entstand, das wir dann der Extraktion mit Petroläther (Siedep. 30—70°) unterwarfen. Die Kohlenwasserstoffe sind bedeutend löslicher als der Cerylalkohol. Sie befinden sich, wie schon früher festgestellt wurde, in den ersten Auszügen. Deshalb wurde zunächst eine Extraktion ausgeführt, die nur $^3/_4$ Stunde dauerte.

Beim Erkalten dieses Auszuges schied sich zuerst ein Körper vom Schmp. 72—73° ab (4 g), der nach zweimaligem Umkrystallisieren auf 75° stieg, was auf das Vorliegen von Cerylalkohol (Schmp. 76°) schließen ließ. Die Mutterlauge lieferte beim teilweisen Verdunsten des Lösungsmittels nacheinander 5 Krystallisationen; die Mengen und Schmelzpunkte dieser Krystallisate, sowie des Rückstandes, der nach völligem Abdunsten des Petroläthers zurückblieb, sind in folgender Tabelle aufgeführt:

---

[1]) A. Lipp u. E. Kuhn, dies. Journ. [2] 86, 196 (1912).

Krystallisation	Menge	Schmelzpunkt
I.	1,12 g	63—64°
II.	10,0	61—62°
III.	1,5	60—63°
IV.	4,35	58—61°
V.	5,4	53—55°
VI. Rückstand	26,2	—

Allen Fraktionen und dem Rückstand war noch Cerylalkohol in größerer oder geringerer Menge beigemengt. Um ihn zu entfernen, wurde jedes Krystallisat für sich mit der vierfachen Menge Natronkalk gemischt und bis zum Aufhören der Wasserstoffentwicklung erhitzt (erreichte Höchsttemperatur 300°). Durch Extraktion mit Petroläther im Soxhletapparat wurden dem Reaktionsprodukt jeweils die Kohlenwasserstoffe entzogen. Die aus den Natriumsalzen freigemachte Säure schmolz durchweg bei 77—78°, war also Cerotinsäure, der den Fraktionen beigemengte einzige Alkohol Cerylalkohol. Die Gesamtmenge der so erhaltenen Säure betrug 27,4 g, entsprechend 26,5 g Cerylalkohol, die Gesamtmenge der rohen Kohlenwasserstoffe 48,57 g, das Nettogewicht der Kohlenwasserstoffe also 48,57 — 26,5 = rund 22 g (aus 300 g Gheddawachs). Dies entspricht einem Kohlenwasserstoffgehalt des Ausgangsmaterials von 7,3%.

Nachstehende Tabelle enthält die Menge und Schmelzpunkte der einzelnen Fraktionen nach Entfernung des Cerylalkohols:

Krystallisation	Menge	Schmelzpunkt
I.	0,44 g	66—67°
II.	2,46	66—66,5°
III.	0,6	65—66°
IV.	1,81	59—60°
V.	3,5	59—60°
Rückstand	13,3	55—57°

Danach lassen sich die Gheddawachskohlenwasserstoffe in drei Fraktionen zerlegen:

I.	Schmelzpunkt	65—67°
II.	„	59—60°
III.	„	55—57°

Es war zu vermuten, daß Fraktion II lediglich ein Gemisch aus I und III darstellt.

a) Anteil vom Schmp. 65—67°.

Die verhältnismäßig geringe Menge (3,5 g) schloß eine fraktionierte Vakuumdestillation aus. Zur Reingewinnung durch Umkrystallisieren eignet sich am besten Essigester mit 20% Alkoholzusatz. Zuletzt wurde reiner Essigester angewandt. Nach siebenmaligem Umkrystallisieren war Konstanz des Schmelzpunktes bei 68—68,5° eingetreten. Weiteres fünfmaliges Umkrystallisieren brachte den Schmelzpunkt von erster und zweiter Ausscheidung nicht ganz zum Zusammenfallen. Trotz einer kleinen Differenz zwischen dem Schmelzpunkt des Hauptkrystallisates und der Ausscheidung aus der Mutterlauge muß das Produkt vom Schmp. 68—68,5° als rein und einheitlich bezeichnet werden. Lipp und Kuhn fanden früher für den gleichen Kohlenwasserstoff den Schmp. 70°;[1]) die jetzige und niedrigere Angabe dürfte die richtige sein. Im übrigen stimmen seine Eigenschaften mit den früher erwähnten überein. Die schönen, silberglänzenden Blättchen sind in Benzol, Petroläther und Ligroin auch in der Kälte leicht löslich, etwas schwerer in Äther; in der Wärme löst er sich leicht in Essigester und scheidet sich beim Erkalten fast vollständig wieder aus. In Alkohol ist er auch in der Wärme schwer löslich. Lipp und Kuhn gaben diesem Kohlenwasserstoff, um ihn in nähere Beziehung zur Melissinsäure zu bringen, die Formel $C_{30}H_{62}$; indessen stimmen seine Eigenschaften so vollkommen mit jenen überein, die Krafft für den Kohlenwasserstoff aus Palmiton angab[2]), namentlich der Schmelzpunkt, den Krafft zu 68,1° fand, daß wir nunmehr die Formel $C_{31}H_{64}$ bevorzugen. Den Beweis dafür erbrachte der eine von uns zusammen mit Popp, indem wir einerseits den Myricylalkohol des Carnaubawachses zur Melissinsäure oxydierten, für die wir, entgegen der Annahme Maries, einwandfrei die Formel $C_{31}H_{62}O_2$ festlegten, andererseits zum Hentriakontan reduzierten, das sich identisch mit unserem Kohlenwasserstoff, Schmp. 68–68,5°,

[1]) Dies. Journ. [2] 86, 197 (1912).
[2]) Ber. 15, 1714 (1882).

aus Gheddawachs erwies.[1]) Dieser steht ohne Zweifel in Zusammenhang mit der Melissinsäure und entsteht vielleicht daraus durch Reduktion im Bienenorganismus.

Die Analysenwerte können natürlich nicht als Beweis für die Formel $C_{31}H_{64}$ angesehen werden, da $C_{30}H_{62}$ nahezu die gleichen Zahlen fordert.

0,1776, 0,1725 g gaben 0,5557, 0,5385 g CO_2 u. 0,2354, 0,2286 g H_2O.

Gef. $C_{31}H_{64}$ für C (85,22) +0,12, −0,08 %;
für H (14,78) +0,05, +0,05 „.

Der Kohlenwasserstoff vom Schmp. 68—68,5° ist, nach allen angeführten Eigenschaften zu schließen, Hentriakontan, das von Schwalb auch aus gewöhnlichem Bienenwachs isoliert worden ist. H. Meyer und W. Soyka sind der Ansicht[2]), daß das bisher aus verschiedenen Pflanzen und Wachsarten gewonnene Hentriakontan nicht die Zusammensetzung $C_{31}H_{64}$ habe, sondern aus unreinem Dotriakontan $C_{32}H_{66}$ bestehe, das sie aus Candelillawachs isoliert zu haben glauben. Indessen hat der eine von uns gemeinsam mit Stämpfli den Nachweis erbracht[3]), daß dieser Kohlenwasserstoff aus Candelillawachs ebenfalls Hentriakontan ist.

b) Anteil vom Schmp. 55—57°.

Als Lösungsmittel beim Umkrystallisieren diente gleichfalls zunächst alkoholhaltiger, dann reiner Essigester. Es gelang so eine Trennung in eine bei 58—59° schmelzende Hauptfraktion und geringe Menge einer zunächst öligen Kohlenwasserstofffraktion, die einstweilen nicht näher untersucht wurde. Der Schmelzpunkt der Hauptfraktion hatte nach viermaligem Umkrystallisieren aus reinem Essigester bei 59—59,5° vollkommene Konstanz erreicht (Schmelzpunkt der zweiten Ausscheidung aus der Mutterlauge 57—58°). Das so gewonnene

---

[1]) Popp, Über die aus dem Myricylalkohol des Carnaubawachses dargestellte Melissinsäure. Diss., Techn. Hochschule München 1916. Die Veröffentlichung des dort niedergelegten experimentellen Materials soll einer weiteren Abhandlung vorbehalten bleiben.

[2]) Monh. 34, 1159 (1913).

[3]) G. Stämpfli, Über das Candelillawachs. Diss., Techn. Hochschule München 1915. Veröffentlichung a. a. O. folgt später.

Produkt bildete derbe, silberglänzende Blättchen, leicht löslich in Aceton, Petroläther, Ligroin, in der Wärme leicht löslich in Essigester, schwer in Alkohol.

0,1813, 0,1816 g gaben 0,5647, 0,5669 g CO_2 u. 0,2403, 0,2424 g H_2O.

Gef. $C_{27}H_{56}$ für C (85,16) −0,21, −0,02 %;
für H (14,84) −0,02, +0,09 „ .

Der Kohlenwasserstoff kommt in größerer Menge im Ghedda-wachs vor als das Hentriakontan. Lipp und Kuhn erhielten ihn seinerzeit nur in geringer Ausbeute.[1]) Sie gaben den Schmelzpunkt zu 58° an und machten für ihn die Formel $C_{26}H_{54}$ wahrscheinlich, um ihn in Beziehung zur Cerotinsäure zu bringen. Nach den neu gewonnenen Resultaten muß er jedoch als Heptakosan, $C_{27}H_{56}$, angesprochen werden, da seine Eigenschaften, besonders sein Schmelzpunkt, mit dem von Krafft aus Myriston gewonnenen Heptakosan[2]), Schmp. 59,5° übereinstimmt. Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktsmethode ergab ein Resultat, das jedenfalls das Hexakosan ausschließt.

0,6216, 1.0377 g erniedrigten in 14,62, 14,62 g Naphtalin den Erstarrungspunkt um 0,750, 1,225°.

Gef. f. Mol.-Gew. $C_{27}H_{56}$ (380,6) +10,4, +19,2.

In nachstehender Tabelle sind die Konstanten der Nachbarkohlenwasserstoffe zum Vergleich zusammengestellt:

	Schmelzpunkt		Molekulargewicht	
	n. Literatur	Gefunden	Berechnet	Gefunden
Hexakosan . .	56,7°	—	366	—
Heptakosan . .	59,5°	59—59,5°	380,6	395 (Mittel)
Octakosan . .	61,6°	—	394	—

Octakosan, das am besten zum Ergebnis der Molekulargewichtsbestimmung passen würde, ist ausgeschlossen, da es einen Schmelzpunkt von 61,6° aufweist.

[1]) A. a. O.
[2]) Ber. 15, 1714 (1882).

Schwalb hat das Heptakosan aus dem Bienenwachs[1]) mit einem Schmelzpunkt von 59,5° und Stürcke mit dem gleichen Schmelzpunkt aus dem Carnaubawachs isoliert.[2])

c) Anteil vom Schmp. 59—60°.

Kontinuierliches Ansteigen des Schmelzpunktes beim Umkrystallisieren aus alkoholhaltigem Essigester erwies diesen Anteil als ein Gemisch aus Heptakosan und Hentriakontan, die auch beide mit all ihren charakteristischen Eigenschaften daraus isoliert werden konnten.

Der Gehalt des Gheddawachses an Kohlenwasserstoffen beträgt rund 7,3%. Davon entfallen etwa 2% auf Hentriakontan, 5% auf Heptakosan unter der Voraussetzung, daß die mittlere Fraktion vom Schmp. 59—60° zu gleichen Teilen aus den beiden Kohlenwasserstoffen besteht.

B. Säuren des Gheddawachses.

1. Trennungsmethode. Freie Säuren.

Wie schon aus der Säurezahl des Gheddawachses zu schließen, die zwischen 5 und 7,5 schwankt, ist die Menge der freien Säuren im ostindischen Wachs nur eine geringe. Zur Ermittlung ihrer Natur wurden 150 g Wachs so lange mit Alkohol ausgekocht, bis der verbleibende Rückstand nicht mehr sauer reagierte. Dazu war ungefähr die zehnfache Gewichtsmenge Alkohol nötig. Die warme, gelblich gefärbte alkoholische Lösung[3]) wurde unter Anwendung von Phenolphtalein mit 1 prozent. alkoholischen Kali neutralisiert, der Alkohol verjagt, der Rückstand mit Wasser eingedampft und schließlich getrocknet. Zur Trennung der Kaliumsalze von den übrigen Anteilen (Kohlenwasserstoffen) wurde nach dem Mischen mit Quarzsand bis zur Erschöpfung mit Petroläther (Siedep. 30—70°) im Soxhletapparat ausgezogen. Den Hülseninhalt (samt Sand) behandelten wir in einem Scheidetrichter mit HCl und Äther

[1]) Ann. Chem. 235, 106 (1886).

[2]) Ann. Chem. 223, 283 (1884). Über Heptakosan aus Steinkohlenteer vgl. Gluud, Ber. 52, 1039 (1919).

[3]) Sie erstarrte beim Erkalten zu einer breiigen Masse.

und erhielten so eine gelblich gefärbte ätherische Lösung, die einen in Äther unlöslichen Körper suspendiert enthielt.

a) Ätherunlösliche freie Säure.

Aus Essigester bis zur Schmelzpunktkonstanz umkrystallisiert, bildet diese weiße Nädelchen, die zu moosartigen Gebilden verwachsen sind. Aus dem Schmelzfluß erstarrt, besitzt sie grobkrystallinen Bruch. Schmp. 94,5—95°. Sie ist ausgezeichnet durch ihre Schwerlöslichkeit in verschiedenen organischen Solventien, so in Äther, Aceton, Methyl- und Äthylalkohol. In der Wärme löst sie sich leicht in Amylalkohol und Essigester. Ursprünglich (vgl. vorangehende Abhandlung) sprachen wir diese Säure als Melissinsäure an. Damit stimmen aber nicht überein der Schmelzpunkt [Schmelzpunkt der reinen Melissinsäure ist 91,5°[1])], Analyse und Säurezahl.

0,1768, 0,1788 g gaben 0,5218, 0,5282 g CO_2 u. 0,2120, 0,2144 g H_2O.

Ber. für	$C_{31}H_{62}O_2$:	$C_{34}H_{68}O_2$:	Gefunden:	
C	79,74	80,25	80,50	80,57 %
H	13,40	13,47	13,42	13,42 „ .

Als Lösungsmittel für die Bestimmung der Säurezahl dient zweckmäßig reiner Amylalkohol. Um zu verhindern, daß sich Salz abscheidet, muß während der Titration schwach erwärmt werden.

0,5203, 0,5373 g verbrauchten 10,31, 10,68 ccm n/10-alkohol. Kali.

Ber. für	$C_{31}H_{62}O_2$:	$C_{34}H_{68}O_2$:	Gefunden:	
Säurezahl	120,3	110,4	109,9	111,5 .

Als Formel muß dieser Säure vorbehaltlich weiterer Versuche $C_{34}H_{68}O_2$ zugesprochen werden. Wir haben ihr den Namen Gheddasäure gegeben. Vielleicht ist sie früher schon einmal beobachtet worden; Schalfeef gibt nämlich an, aus Brodies Cerotinsäure aus Bienenwachs eine Säure vom Schmp. 91° isoliert zu haben, welche die Formel $C_{34}H_{68}O_2$ besitzen soll.[2]) Nafzger kam allerdings bei einer späteren Untersuchung zur Ansicht, daß die Schalfeefsche Säure Melissinsäure sei.[3])

---

[1]) Popp, Diss., Techn. Hochschule München 1916, S. 31.
[2]) Ber. 9, 278 (1876); Journ. russ. phys.-chem. Ges. 8, 76, 325.
[3]) Ann. chem. 224, 249 (1884).

b) Ätherlösliche freie Säure.

Die oben erwähnte ätherische Lösung schied nach dem Einengen und längeren Stehen noch etwas unreine Gheddasäure ab. Die Mutterlauge wurde nun vollständig eingedampft und in wenig Aceton aufgenommen. Hierbei fiel nach einiger Zeit ein Produkt vom Schmp. 73—74° aus. Viermaliges Umkrystallisieren aus Aceton erhöhte den Schmelzpunkt auf 76 bis 77°. Aus petrolätherischer Lösung schießt die Säure in moosartigen Aggregaten aus sichelförmig gebogenen Nädelchen, aus alkoholischer Lösung dagegen in haarförmigen Nadeln an, die zu Warzen verwachsen sind.

0,1415, 0,1343 g gaben 0,4095, 0,3886 g CO_2 u. 0,1662, 0,1579 g H_2O.

Gef. $C_{26}H_{52}O_2$ für C (78,71) +0,22, +0,20 %;
für H (13,22) −0,08, −0,06 „ .

0,4177 g verbrauchten 10,54 ccm n/10-Kalilösung.

Gef. Säurezahl $C_{26}H_{52}O_2$ (141,5) +0,1.

Eigenschaften und Analysenwerte kennzeichnen die Säure als Cerotinsäure, für die Henriques einen Schmelzpunkt von 78,5° angegeben hat.[1])

Weitere Produkte waren in der Acetonlösung nicht mehr enthalten. Als freie Säure kommen also im Gheddawachs lediglich eine als Gheddasäure bezeichnete Fettsäure von der wahrscheinlichen Formel $C_{34}H_{68}O_2$ und Cerotinsäure $C_{26}H_{52}O_2$ vor. Ihre Menge, berechnet auf 100 Teile Wachs, beträgt rund 2 bzw. 0,8—1 Teil.

2. Esterifizierte Säuren.

Zur Kontrolle der in vorstehender Abhandlung mitgeteilten Resultate schlugen wir einen ähnlichen Weg ein wie dort angegeben. Wir nahmen jedoch eine größere Menge des Ausgangsmaterials in Arbeit und führten die Trennung durch fraktioniertes Extrahieren möglichst quantitativ durch.

Alkohol und Kohlenwasserstoffe: Zunächst wurde die Menge des Cerylalkohols, über die Lipp und Kuhn keine Angaben gemacht hatten[2]), bestimmt, indem wir sämtliche petrolätherischen Auszüge, die Cerylalkohol enthielten, zur

[1]) Ber. 30, 1415 (1897). [2]) A. a. O.

Trockne brachten und den Rückstand wogen. Dazu kam die bei der Isolierung der Kohlenwasserstoffe als Cerotinsäure gewonnene Menge des Alkohols (vgl. S. 258), so daß die Gesamtmenge des im Gheddawachs vorkommenden Cerylalkohols rund 48% beträgt.

Gheddasäure: Eine Extraktion der vom Cerylalkohol und den Kohlenwasserstoffen befreiten rohen Wachsseife mit Alkohol zeigte, daß sich so eine fast vollkommene Trennung vom gheddasauren Kali erreichen läßt, das wegen seiner Schwerlöslichkeit zurückbleibt. Aus den frei gemachten Säuren konnte der letzte Rest der Gheddasäure durch Aufnehmen in wenig Äther entfernt werden, wobei sie im Gegensatz zu allen übrigen Gheddawachssäuren ungelöst zurückbleibt.

Cerotinsäure: Dampft man die ätherische Lösung vollkommen ein, nimmt in wenig Aceton auf und läßt längere Zei stehen, so scheidet sich die Cerotinsäure größtenteils ab.

Flüchtige Säuren: Sie sind, wie früher, aus der wäßrigen Schicht, die sich beim Ansäuern der Wachsseife bildet, mit Wasserdampf abgetrieben und die übergehende Ameisensäure mit $HgCl_2$ quantitativ bestimmt worden. 300 g Wachs lieferten 0,9678 g Hg_2Cl_2, entsprechend 0,03% Ameisensäure. Das Vorkommen von Spuren von Buttersäure konnte bestätigt werden; daneben dürften auch Spuren von Essigsäure im Gheddawachs enthalten sein.

In Äther und Aceton lösliche, nicht flüchtige Säureanteile.

Brom in Chloroformlösung wurde von diesen so gut wie nicht aufgenommen. Ungesättigte Säuren kommen also nicht in Betracht.

a) Palmitinsäure: Ein durch fraktionierte Extraktion mit Petroläther gewonnener Anteil vom Schmp. 23—32° zerfiel nach dem Esterifizieren mit Methylalkohol bei der fraktionierten Vakuumdestillation im wesentlichen in drei Fraktionen[1]), deren erste vom Siedep. 188—195° (10 mm) und der mittleren Ver-

[1]) Bezüglich der Einzelheiten der Trennung sei auf die Dissertation von E. Casimir und das dort wiedergegebene umfangreiche Tabellenmaterial verwiesen.

seifungszahl 206,6 sich als Palmitinsäuremethylester erwies. Er bildete seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 27—28°, die fast in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich waren.

0,1692 g gaben 0,4672 g CO_2 und 0,1884 g H_2O.

Gef. $C_{16}H_{31}O_2CH_3$ für C (75,47) −0,16%; für H (12,68) −0,22%.

Verseifungszahl für $C_{16}H_{31}O_2CH_3$ ber. 207,6; gef. 206,6.
(Mittel aus vier Bestimmungen.)

Die durch Verseifen frei gemachte Säure krystallisierte aus Alkohol in perlmutterglänzenden Schuppen vom Schmp. 62—63°.

0,1753 g gaben 0,4812 g CO_2 und 0,1943 g H_2O.

Gef. $C_{16}H_{32}O_2$ für C (74,92) −0,05%; für H (12,59) −0,19%.

0,5600, 0,7150 g verbrauchten 21,85, 28,03 ccm n/10-Kalilösung.

Gef. Säurezahl f. $C_{16}H_{32}O_2$ (219,0) −0,01, +0,9.

Der Gesamtgehalt des Gheddawachses an Palmitinsäure wurde zu 8—9% gefunden.

b) Margarinsäure ist in einer Menge von 9–10% neuerdings aus dem ostindischen Wachs isoliert und als solche durch das Amid und Zn-Salz genauer identifiziert worden. Letzteres wurde durch Umsatz von margarinsaurem Kali mit $Zn(NO_3)_2$ in alkoholischer Lösung gewonnen. Es ist in Alkohol ziemlich schwer löslich und krystallisiert daraus in verfilzten, gebogenen Nädelchen vom Schmp. 120°. Nach L. Schneider schmilzt es bei 122°.[1])

0,2658 g gaben 0,0348 g ZnO.

Gef. $C_{17}H_{33}O_2Zn/2$ für Zn (10,82) −0,3%.

Die Neigung der Margarinsäure, schon beim Umkrystallisieren aus Alkohol eine geringe Veresterung zu erleiden[2]), fanden wir bestätigt. Wird nämlich bei der Bestimmung der Säurezahl mit überschüssigem Alkali in der Hitze gearbeitet und der Überschuß dann mit Normalsäure zurückgenommen, so werden auf 0,8 g umkrystallisierte Säure durchschnittlich 8 mg Alkali mehr verbraucht als beim kalten Neutralisieren.

c) Oxymargarinsäure vom Schmp. 55—56° wurde in einer Esterfraktion vom Siedep. 210—220° (10 mm) und der Verseifungszahl 188 gleichfalls bestätigt. Sie macht rund 24—25% des Gheddawachses aus.

[1]) A. a. O. [2]) Vgl. vorhergehende Abh. S. 249.

d) Isomere Oxymargarinsäure. Aus dem letzten Petrolätherextrakte mit den schwer löslichen Säuren des ostindischen Wachses ließ sich durch Umkrystallisieren aus Aceton und dann aus Petroläther neben der schon bekannten Oxymargarinsäure ein Produkt vom konstanten Schmp. 71—72° gewinnen. Es schießt aus petrolätherischer Lösung in flachen, büschelig verwachsenen, perlmutterglänzenden Nadeln an und bildet beim raschen Verdunsten des Petroläthers charakteristische, sägeartig verwachsene Blättchen.

0,1977, 0,1118 g (über das Ca-Salz gereinigt) gaben 0,5134, 0,2912 g CO_2 und 0,2104, 0,1194 g H_2O.

0,4946, 0,4086 g verbrauchten 17,37, 14,34 ccm n/10-Kalilösung.

Ber. für	$C_{18}H_{36}O_3$:	$C_{17}H_{34}O_3$:	Gefunden:	
C	75,97	71,26	70,85	71,04 %
H	12,77	11,97	11,91	11,95 „
Säurezahl	197,4	196	197,1	196,9

Die Analyse schließt also Stearinsäure (Schmp. 70—71°), die außer Oxymargarinsäure noch in Frage kommen könnte, aus. Sie unterscheidet sich von der zuerst isolierten isomeren Säure nicht nur durch den Schmelzpunkt, sondern auch durch Aussehen, Krystallform und geringere Löslichkeit in Petroläther; in Äther, Essigester, Aceton und Benzol ist sie dagegen ebenso leicht löslich; aus dem Schmelzfluß erstarrt sie zu einer leicht zerbröckelnden Krystallmasse, während die Oxymargarinsäure vom Schmp. 56° dabei eine harte, hornartige Masse bildet.

Kalksalz: Aus der alkoholischen Lösung des Kaliumsalzes fällt es mit Calciumnitrat amorph aus. Es läßt sich aus Alkohol umkrystallisieren und bildet dann kleine kugelige Warzen. Schmelzpunkt zwischen 134 und 144° ohne Zersetzung. Schmelzpunkt des α-oxymargarinsauren Ca 203°.[1])

0,1634 g gaben 0,0149 g CaO.

Gef. $C_{17}H_{33}O_3Ca/2$ für Ca (6,57) −0,05 %.

Der Gehalt des Gheddawachses an dieser Säure beträgt rund 1,5—2 %.

[1]) L. Schneider, Diss., Techn. Hochschule München 1913, S. 27.

e) Harzsubstanzen. Ist das Säuregemisch mit Petroläther erschöpft, so lassen sich schließlich mit Aceton noch Spuren harzartiger Substanzen extrahieren, die in Chloroform mit braunroter Farbe löslich sind.

Die quantitative Zusammensetzung des untersuchten Gheddawachses ist also annähernd folgende. 100 Gew.-Teile Wachs enthalten rund:

48	Gew.-Teile	Cerylalkohol,
7	„	Kohlenwasserstoffe und zwar rund 5% Heptakosan, 2% Hentriakontan. Daneben kommt in Spuren ein tief schmelzender Kohlenwasserstoff vor.
24—25	„	Oxymargarinsäure, Schmp. 55—56°,
1,5—2	„	einer zweiten isomeren Oxymargarinsäure vom Schmp. 71—72°,
9—10	„	Margarinsäure,
8—9	„	Palmitinsäure,
2	„	„Gheddasäure“ $C_{34}H_{68}O_2$, Schmp. 94,5—95°,
1	„	Cerotinsäure.

Außerdem kommen in Spuren Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure und Harzsubstanzen vor.

Cerotin- und Gheddasäure sind hauptsächlich im freien Zustande im Gheddawachs enthalten, die übrigen Säuren dagegen als Cerylester.

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Gießen.

Jodierung aromatischer Amine mittels Jod und Persulfat;

von

K. Elbs und **H. Volk.**

(Eingegangen am 20. März 1919.)

Im Jahre 1913 hat der eine von uns über Jodierung aromatischer Kohlenwasserstoffe durch gleichzeitige Einwirkung von Jod und Persulfaten berichtet.[1]) Das Verfahren hatte in einigen Fällen gute Ergebnisse geliefert und angeregt zur Ausdehnung auf andere Stoffklassen der aromatischen Reihe. Dabei hatten sich besonders einige Phenoläther als sehr gut jodierbar erwiesen; die Weiterführung der Versuche wurde aber durch den Krieg unterbrochen und kann erst jetzt fortgesetzt werden. Im Folgenden werden einstweilen kurz die Erfahrungen bei der Jodierung von Aminen und Aminabkömmlingen mitgeteilt.

Experimenteller Teil.

1. Amine.

1. Anilin. Entsprechend der Umsetzung

$$2C_6H_5NH_2Cl + J_2 + Na_2S_2O_8 \rightarrow 2C_6H_4J.NH_2Cl + 2NaHSO_4$$

werden 9,3 g Anilin in 50 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst und 12,3 g Jod unter Erwärmung auf dem Wasserbade zugegeben; 11,9 g Natriumpersulfat werden innerhalb 12 Stunden allmählich eingetragen. Durch das als Luftkühler aufgesetzte Glasrohr entweichen stetig kleine Mengen Chlor; das freie Jod

[1]) K. Elbs und A. Jaroslawzew, dies Journ. [2] 88, 92 (1913).

verschwindet völlig. Nach dem Erkalten hat sich ein krystalliner Kuchen abgesetzt, der abgesaugt und mit heißem Wasser ausgewaschen, dann mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit digeriert, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet wird. Aus Ligroin umkrystallisiert erhält man farblose Nadeln vom Schmp. 95°, also das bekannte 2,4-Dijodanilin. Als Beleg wurde das Produkt acetyliert und dabei das 2,4-Dijodacetanilid mit dem Schmp. 141° erhalten. Die Ausbeute an Dijodanilin beträgt durchschnittlich nur 2 g.

Neutralisiert man die vom ursprünglichen Krystallkuchen abgesaugte Mutterlauge mit Ammoniak und krystallisiert die weiße Fällung aus kochendem Wasser um, so erhält man farblose Nadeln des bei 56° schmelzenden p-Jodanilins, die durch Acetylierung in bei 183° schmelzendes p-Jodacetanilid übergehen. Die Ausbeute an p-Jodanilin ist sehr gering, etwa 1 g.

Ersetzt man bei diesen Versuchen die Salzsäure durch konzentrierte Schwefelsäure oder Phosphorsäure, so entstehen keine einfachen Jodierungsprodukte, was dafür spricht, daß die Jodierung durch als Zwischenprodukt entstehendes Chlorjod JCl_3 erfolgt; die tatsächliche Bildung dieses Stoffes läßt sich leicht nachweisen.

2. p-Toluidin. Werden 10,5 g p-Toluidin, 50 g Salzsäure, 12,8 g Jod und 12 g Persulfat genau so wie oben das Anilin verarbeitet und der schwarze Kuchen mit Sodalösung ausgekocht, so gewinnt man ein dunkles Öl, das zur Entfernung von p-Toluidin mit 10prozent. Essigsäure ausgelaugt wird und dadurch allmählich erstarrt; man erhält so rund 9 g fast reines Jodtoluidin $CH_3(4)C_6H_3J(2)NH_2(1)$ in farblosen Nadeln, das mit Essigsäureanhydrid in das bei 133° schmelzende Jod-p-Acettoluid übergeht.

Eine ätherische Lösung des Jodtoluidins scheidet beim Versetzen mit einer ätherischen Lösung von Oxalsäure langsam farblose Prismen des sauren Oxalates $CH_3.C_6H_3JNH_2.HOOC.COOH$ aus, die unter Zersetzung bei 119° schmelzen. Außerdem wurde auch noch der gleichfalls schon bekannte Jodtolylharnstoff $CH_3C_6H_3JNH.CO.NH_2$ vom Schmp. 187° dargestellt durch Umsetzung der in Eisessig gelösten Base mit Kaliumcyanat.

3. m-Xylidin, in gleicher Weise der Jodierung unterworfen, liefert keine einfachen Jodabkömmlinge.

4. Dimethylanilin läßt sich ebensowenig auf diesem Wege jodieren.

5. Für Diphenylamin gilt das nämliche.

6. Auch Tribenzylamin wird im wesentlichen nicht jodiert, sondern in der Hauptsache zu Benzaldehyd oxydiert.

7. Aus Hexamethylentetramin erhält man die bekannten schönen Krystalle des Additionsproduktes Hexamethylentetramindijodid, die auch schon durch einfachen Zusatz von freiem Jod entstehen.

2. Acetylierte Amine.

1. Acetanilid. Im Sinne der zu erwartenden Umsetzung

$$2C_6H_5NHCOCH_3 + J_2 + Na_2S_2O_8 = 2JC_6H_4NHCOCH_3 + 2NaHSO_4$$

werden 34 g Acetanilid, 60 ccm Eisessig, 30 g Jod und 30 g Persulfat in der früher beschriebenen Weise in Reaktion gebracht. Nach 12 Stunden ist alles freie Jod verschwunden und in einer braunen Flüssigkeit hat sich reichlich eine schwarze feste Masse gebildet. Beim Abblasen des Eisessigs mit Wasserdampf gehen auch kleine Mengen von weißen Nadeln über, die aus Wasser umkrystallisiert bei 181° schmelzen und aus p-Jodacetanilid bestehen, eine größere Menge scheidet sich beim Erkalten aus dem wäßrigen Destillate und aus der rückständigen Flüssigkeit im Destillierkolben ab; immerhin bleibt aber die Gesamtausbeute gering. Mit konzentrierter Salzsäure verseift erhält man farblose, bei 63° schmelzende Nadeln von p-Jodanilin. Aus der schwarzen, reichlich gebundenes Jod enthaltenden Masse konnte kein einheitliches Produkt gewonnen werden.

Setzt man während der Jodierung dem Eisessig kleine Mengen Wasser zu, so entsteht wiederum p-Jodacetanilid, der schwarze Rückstand aber erscheint durchsetzt von kleinen gelben Nadeln. Man unterläßt die Destillation mit Wasserdampf, da in der verdünnten Essigsäure das p-Jodacetanilid gelöst bleibt und kocht den schwarzen Rückstand unter Zusatz von Tierkohle mit stark verdünntem Alkohol aus. Beim Erkalten scheiden sich gelbe, bei 177° schmelzende Nadeln ab, bestehend aus dem schon bekannten m-Dijodchinon

$J_2(2,6)C_6H_2O_2(1,4)$[1]), das zur weiteren Feststellung durch Reduktion in das bei 144° schmelzende, in farblosen Nadeln krystallisierende m-Dijodhydrochinon übergeführt wurde. Die Ausbeuten an p-Jodacetanilid und m-Dijodchinon bleiben in allen Fällen unbefriedigend, auch bei vielfacher Änderung der Versuchsbedingungen. Beifügung von Katalysatoren, wie Mangansulfat, Ferrosulfat und Ceroacetat verbessern das Ergebnis nicht.

2. Acetyldiphenylamin liefert nach diesem Verfahren überhaupt keine einfachen Jodierungsprodukte.

3. Halogenisierte Aniline.

1. 5 g p-Chloranilin und 100 ccm konzentrierte Salzsäure werden auf dem Wasserbade erwärmt und allmählich mit 5,2 g Jod und 6 g Natriumpersulfat versetzt. Nach 12 Stunden ist das freie Jod verschwunden und eine halbflüssige, gelbliche Ausscheidung vorhanden. Bei den verschiedensten Aufarbeitungsversuchen konnte kein einfaches Jodierungsprodukt, sondern nur unverändertes p-Chloranilin gewonnen werden.

2. p-Bromanilin liefert bei entsprechender Behandlung eine reichliche, gelbliche, krystalline Ausscheidung, im Gemenge aus unverändertem p-Bromanilin und p-Bromjodanilin $Br(4)J(3)C_6H_3NH_2(1)$, das schwer zu trennen ist. Zur Identifizierung wurden die bei 77° schmelzenden Nadeln des Bromjodanilins[2]) acetyliert und das bei 141° schmelzende Bromjodacetanilid $Br(4)J(3)C_6H_3NHCOCH_3(1)$ erhalten; es überwiegt also bei der Orientierung des eintretenden Jods der Einfluß des Broms den der Aminogruppe.

3. Aus m-Bromanilin entsteht unter den nämlichen Bedingungen kein einfaches Jodierungsprodukt. Hier wie in den vorhergehenden Fällen wird ein Teil des Jods zu Jodsäure oxydiert.

4. Nitraniline.

1. m-Nitranilin läßt sich durch Jod und Persulfat in salzsaurer Lösung nicht jodieren, sondern bleibt unangegriffen; das freie Jod verwandelt sich wesentlich in Trichlorjod.

---

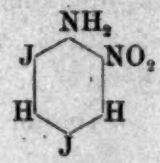
[1]) Kehrmann, dies. Journ. [2] 37, 336 (1888).
[2]) Wheeler u. Valentin, Chem Centr. 1899, II, 1049.

2. p-Nitranilin liefert unter denselben Umständen in einer Ausbeute von 70% der berechneten Menge p-Nitro-o-Jodanilin[1]) $NO_2(4)J(2)C_6H_3NH_2(1)$. 9,2 g p-Nitranilin werden in 100 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst 3 Tage auf dem Wasserbad erwärmt unter allmählichem Zusatz von 8,3 g Jod und 8 g Persulfat. Die nach dem Erkalten ausgeschiedene gelbe Kristallmasse wird abgenutscht, mit Sodalösung ausgelaugt, abermals abgenutscht und aus kochendem Wasser oder verdünnter Essigsäure umkrystallisiert, wodurch man das reine, bei 105° schmelzende Nitrojodanilin erhält. Zur Identifizierung wurde das bei 87° schmelzende Jod-p-Nitrophenol[2]) $NO_2(4)J(2)C_6H_3OH(1)$ durch Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und Umkochen dargestellt. Das bisher unbekannte p-Nitro-o-Jodacetanilid $NO_2(4)J(2)C_6H_3NHCOCH_3(1)$, erhalten durch Kochen des Amins mit Essigsäureanhydrid und Umkrystallisieren aus kochendem Wasser oder verdünnter Essigsäure, bildet weiße, bei 128—130° schmelzende Nadeln.

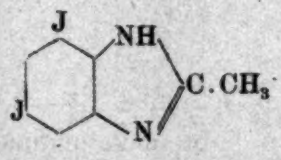
3. o-Nitranilin läßt sich ebenso leicht jodieren, wie p-Nitranilin; die krystalline, braune Ausscheidung besteht im wesentlichen aus Dijodnitranilin, während aus der überstehenden Flüssigkeit geringe Mengen von Monojodnitranilin gewonnen werden können. Da die Trennung der beiden Stoffe nicht ganz leicht gelingt und, wie ein Versuch zeigte, das Monojodprodukt durch nochmalige Jodierung glatt in das dijodierte übergeht, so empfiehlt es sich, die Mengenverhältnisse bei der Darstellung so zu wählen, daß nur dieses sich bildet. Man erwärmt eine Mischung aus 9,2 g o-Nitranilin, 100 ccm konzentrierte Salzsäure, 17 g Jod und 22 g Persulfat unter häufigem Durchschütteln 3 Tage lang auf dem Wasserbad, saugt nach dem Erkalten die braune, krystalline Ausscheidung ab, laugt sie wiederholt mit warmer konzentrierter Salzsäure aus und fällt durch ungefähre Neutralisation mit Soda das Dijod-o-Nitranilin aus, welches nach einmaligem Umkrystallisieren aus Aceton rein ist; gelbe Nadeln vom Schmp. 152° in einer Ausbeute von 60—70% der berechneten Menge. Dieser glatte Verlauf und der Umstand, daß keine

[1]) Willgerodt u. Arnold, Ber. 34, 3344 (1901).
[2]) Brenans, Chem. Centr. 1902, I, 638.

faßbare Menge von Isomeren auftritt, spricht sehr dafür, daß der Eintritt der beiden Jodatome an den durch die Orientierungsregeln verlangten Stellen erfolgt, nämlich in m-Stellung zur Nitrogruppe und in p-o-Stellung zur Aminogruppe, und man wird vorläufig auch ohne besonderen Stellungsnachweis dem Dijodnitranilin die Formel



zuschreiben dürfen. Der Versuch, das Dijodnitranilin durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in das Dijodmethylbenzimidazol



überzuführen, mißlang, da das Jod als Jodjon austritt und ein einheitliches Produkt nicht zu gewinnen war.

5. Aminosulfonsäuren.

1. Sulfanilsäure, in verdünnt essigsaurer Lösung mit Jod und Persulfat 12 Stunden erwärmt, gibt nach dem Erkalten eine graue Ausscheidung, die abgesaugt, in Sodalösung aufgenommen, durch Essigsäure gefällt und aus kochendem Wasser umkrystallisiert, farblose Nadeln mit den Eigenschaften der bekannten Jodsulfanilsäure $HO_3S(4)J(2)C_6H_3NH_2(1)$[1]) liefert. Die Ausbeute ist mäßig und die Jodierung anderer Aminosulfonsäuren unterblieb deshalb.

6. Aminophenoläther.

Frühere, durch den Ausbruch des Krieges unterbrochene Versuche hatten gezeigt, daß Phenoläther, wie Anisol und Phenetol, mittels Jod und Persulfat sich vorzüglich jodieren lassen, und es war also anzunehmen, daß dieses Verfahren

[1]) Kalle & Co., Chem. Centr. 1902, I, 899. D.R.P. 129808 vom 2./9. 1900.

auch für Aminophenoläther sich eignet, zum mindesten bessere Ergebnisse liefert, als bei Aminen; diese Erwartung erfüllte sich jedoch nicht.

1. p-Anisidin liefert mit Jod und Persulfat in Eisessiglösung nur schwarze, schwerlösliche Massen, die zwar Jod gebunden enthalten, aus denen aber kein jodiertes Anisidin sich gewinnen ließ.

2. Phenacetin. Um festzustellen, ob ein günstiger Verlauf der Jodierung eintritt, wenn die Aminogruppe durch Acetylierung gegen Angriff geschützt ist, wurde Phenacetin der nämlichen Behandlung wie Anisidin unterworfen, jedoch ohne Erfolg. Ein Teil des Phenacetins blieb stets unverändert, ein anderer Teil wurde weitgehend zersetzt ohne Bildung einfacher Jodabkömmlinge.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das Jodierungsverfahren mittels Jod und Persulfat sich für aromatische Amine und ihre Abkömmlinge wenig eignet und nur ausnahmsweise, z. B. für die Jodierung von p-Toluidin, o- und p-Nitranilin als bequemes Darstellungsverfahren sich empfiehlt.

Gießen, im Februar 1919.

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Karlsruhe.

Entfernung der aromatischen Kohlenwasserstoffe aus Mineralölen mit Hilfe von Trioxymethylen-Schwefelsäure:

von

Jenö Tausz.

(Eingegangen am 6. Mai 1919.)

Bei den organisch-präparativen Arbeiten werden vielfach aus Erdöl gewonnene benzolfreie Kohlenwasserstoffe, Benzine, als Lösungsmittel verwendet. Die restlose Entfernung der aromatischen Kohlenwasserstoffe daraus stößt noch auf Schwierigkeiten.

H. Linke[1]) zeigte, daß die aromatischen Kohlenwasserstoffe in den Benzinen mittels Formaldehyd und Schwefelsäure nachweisbar sind. Nastjukoff[2]) entwickelte diesen Befund weiter. Es gelang ihm, mit Hilfe der genannten Reagentien die aromatischen Kohlenwasserstoffe neben den gesättigten abzuscheiden. Herr[3]) verbesserte die Methode, indem er statt Formaldehyd Methylal verwendete.

Ich versuchte zuerst, das bei der Nastjukoffschen Formolitreaktion kondensierend wirkende Reagens, die Schwefelsäure, die bekanntlich mit Kohlenwasserstoffen vielseitig reaktionsfähig ist, durch ein anderes zu ersetzen. Dies gelang mir nicht. Bei den diesbezüglichen Versuchen verwandte ich Zinkchlorid, Zinntetrachlorid, Siliciumtetrachlorid, Aluminiumchlorid und die stille elektrische Entladung.

Bei Anwendung von Aluminiumchlorid reagierten auch die Paraffin- und Naphtenkohlenwasserstoffe. Da inzwischen Nast-

[1]) Chem. Centr. **1901**, II, 130. [2]) Chem. Centr. **1904**, II, 1042.
[3]) Chem.-Ztg. **1910**, 894.

jukoff eine diesbezügliche Arbeit veröffentlichte[1]), will ich hier nur die Ergebnisse meiner mit Herrn Dr. Lachodschinski ausgeführten Arbeit, soweit sie mit den Ergebnissen Nastjukoffs nicht übereinstimmen, kurz mitteilen. Wir fanden nämlich, daß Hexan und Cyclohexan schon bei 100° mit Aluminiumchlorid Verbindungen geben, und zwar in Form von schweren öligen Flüssigkeiten, die durch Wasser unter Erwärmung zersetzt werden. Nastjukoff erhielt diese Verbindungen nicht.

Ich war daher gezwungen, wieder zur Schwefelsäure zurückzukehren. Ehe ich die mit meiner Methode erreichten Resultate anführe, bringe ich noch einige ergänzende Angaben zur Formolitreaktion nach Nastjukoff. Nach meinen Versuchen lieferten von den aliphatischen ungesättigten Kohlenwasserstoffen die Diolefine mit konjugierter Doppelbindung, das Methylbutadien und das Dimethylbutadien, die Formolitreaktion, wie es auch zu erwarten war, da die Schwefelsäure die Bildung ringförmiger Kohlenwasserstoffe begünstigt. Dagegen gaben das Hexamethyl- und Hexaäthylbenzol keine Formolitreaktion, wodurch der Beweis erbracht ist, daß an der Formolitreaktion im allgemeinen nur die an die Kernkohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome teilnehmen.

Die Nastjukoffsche Methode hat den Nachteil, daß damit zur Entfernung der letzten Spuren der aromatischen Kohlenwasserstoffe aus Mineralölen meistens eine Wiederholung der Behandlung notwendig ist. Dasselbe gilt auch für die von Herr vorgeschlagene Methylalmethode. Die Ursache dieses Mangels liegt darin, daß die Schwefelsäure sich beim Zutropfen der wäßrigen Formaldehydlösung im Laufe der Reaktion so stark verdünnt, daß sie deshalb ihre kondensierende Wirkung verliert. Durch Verwendung von trockenem Formaldehydgas kann man die Verdünnung der Schwefelsäure verhindern. Das macht aber die Arbeitsweise zu kompliziert. Die Methode ließ sich erst verbessern, als ich fand, daß Trioxymethylen in Schwefelsäure glatt löslich ist, und daß diese Lösung eine Zeitlang unverändertes Trioxymethylen enthält. Die Lösung wird hergestellt, indem man zu 100 ccm Schwefelsäure 30 g

[1]) A. Nastjukoff u. N. Gurin, Chem. Centr. 1916, I, 700.

Trioxymethylen zugibt. Es ist nicht zu empfehlen, größere Mengen auf einmal darzustellen, denn es ist vorgekommen, daß bei Anwendung von 250 g Trioxymethylen eine heftige Zersetzung und Depolymerisation des Trioxymethylens stattfand. Die gewonnenen Lösungen können gegebenenfalls mit Wasser versetzt werden, so daß die Konzentration der Schwefelsäure beliebig eingestellt werden kann.

Es zeigte sich, daß Benzol eine größere Konzentration erfordert, als Toluol und dieses eine größere, wie die Xylole.

Es wurden künstliche Mischungen von entaromatisierten Benzinen und Leuchtölen mit verschiedenen aromatischen Kohlenwasserstoffen dargestellt. Nach der Entfernung der aromatischen Kohlenwasserstoffe konnten die gesättigten Kohlenwasserstoffe nicht quantitativ zurückgewonnen werden. Je nach der Versuchsdauer fehlte mehr oder weniger. Das gilt sowohl für die Formaldehyd-, wie die Methylal- und auch für die Trioxymethylenschwefelsäuremethoden. So treten auch beim Mineralöl bei der Anwesenheit von Benzolen die gesättigten Anteile in Reaktion. Es handelt sich hierbei nicht etwa um eine physikalische Bindung an das aus Benzinen oder Leuchtölen entstandene Formolit, denn, als letzteres nach erfolgter Wasserdampfdestillation mit Äther im Soxhletapparat extrahiert wurde, konnten keine freien Kohlenwasserstoffe nachgewiesen werden.

Je länger die Versuchsdauer ist, um so mehr geht an gesättigten Kohlenwasserstoffen verloren. Wird sie abgekürzt, so werden wieder die aromatischen Kohlenwasserstoffe nicht völlig abgeschieden. Wendet man Schwefelsäure und Formaldehyd nicht in reichlich überschüssiger Menge an, so ist die Entfernung der Benzole ebenfalls eine unvollständige.

Selbst ein gesättigter Kohlenwasserstoff kann mit Formaldehyd–Schwefelsäure auch ohne Gegenwart von Benzolen bei längerem Zusammensein reagieren. Denn ich fand, daß chemisch reines 1,3,4-Trimethylcyclohexan, mit einer Trioxymethylen-Schwefelsäurelösung zusammengebracht und geschüttelt, in der ersten Minute zwar keine Reaktion gab, bald aber beobachtete ich das Auftreten einer Färbung. Nach zwei Tage langem Schütteln wurde das Reaktionsprodukt auf Eis gegossen und mit überschüssigem Ammoniak versetzt, worauf ein gelber Niederschlag, d. h. Formolit, erhalten wurde.

Sollen also die aromatischen Kohlenwasserstoffe entfernt werden, so muß die Formolitabscheidung rasch durchgeführt werden. Vor zu schneller Arbeit muß aber gewarnt werden, denn dann wird nur ein Teil des Benzols entfernt. In diesem Falle muß der Versuch öfters wiederholt werden. Bei Anwendung des Trioxymethylen-Schwefelsäuregemenges ist das angewandte Kohlenwasserstoffgemisch nach einmaliger Behandlung entaromatisiert. Als günstigste Versuchsdauer habe ich die Zeit von etwa 30 Minuten festgestellt. Aus dem Volumen des zurückerhaltenen Kohlenwasserstoffes kann kein Rückschluß auf den wirklichen Gehalt an gesättigten Kohlenwasserstoffen gezogen werden, denn, wie schon ausgeführt, reagieren die gesättigten Kohlenwasserstoffe mit.

Die Methode ist zur Durchführung quantitativer Bestimmungen nicht geeignet, kann aber in vielen Fällen zu qualo-quantitativen Zwecken benutzt werden.

Die Empfindlichkeit der Methode geht aus folgenden zahlenmäßigen Beispielen hervor.

Ein mit 0,5% Benzol versetztes reines Hexan gab eine starke, feste, rotgefärbte Ausscheidung. Bei einem Benzolgehalt von 0,03% trat eine starke rotbraune Färbung ein. Ein Gehalt von 0,01% Benzol ließ sich noch durch eine gelbbraune Färbung erkennen.

Ausführung der Methode.

Zum Nachweis und zur Entfernung der Dämpfe der aromatischen Kohlenwasserstoffe in Gasen ist die Trioxymethylen-Schwefelsäure ebenfalls verwendbar.

Das zu untersuchende Gas wird, nachdem es mit Mercuriacetat[1]) von den Olefinen befreit ist, in eine trockene Bunte-Bürette geleitet. Jetzt saugt man 1—2 ccm Trioxymethylen-Schwefelsäure in die Bürette und schüttelt. Das Auftreten eines roten Niederschlages zeigt die Anwesenheit von Benzol oder seiner Homologen an.

Der Nachweis des Benzolgehaltes im Leuchtgase ist für einen Vorlesungsversuch gut geeignet: Man gießt etwa 2 ccm Trioxymethylen-Schwefelsäure in ein weites Reagenzglas. Durch Neigen und Drehen des Reagenzglases befeuchtet man die

[1]) J. Tausz, Dissertation, Karlsruhe 1911.

Wände und leitet dann Leuchtgas ein, worauf sofort eine feine rötliche Haut an den Wänden des Reagenzglases entsteht.

Mit Ölen, die sich mit Wasserdampf leicht übertreiben lassen, wurde in folgender Weise gearbeitet:

In einem Kolben wurden 30 g Trioxymethylen und 100 ccm Schwefelsäure so lange stehen gelassen, bis das Trioxymethylen völlig aufgelöst war. Dies nimmt einige Minuten in Anspruch. Enthielt das Öl wenig aromatische Kohlenwasserstoffe, so wurde ohne weiteres bis $^1/_2$ Liter Öl (z. B. raffiniertes Ligroin) zugesetzt. Ist bei langsamem Schütteln keine stärkere Erwärmung zu beobachten gewesen, dann wurde der Kolben eine halbe Stunde kräftig auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Bei einem hohen Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen ist eine Vorbehandlung mit konzentrierter Schwefelsäure empfehlenswert. Trat schon bei langsamem Schütteln eine Erwärmung ein, dann wurde der Kolben durch zeitweiliges rasches Einstellen in Eiswasser gekühlt. Tritt keine stärkere Erwärmung mehr auf, so kann man das Schütteln auf der Schüttelmaschine wieder fortsetzen. Nach Zusatz von einem halben Kilogramm zerstoßenen Eises zum Reaktionsgemisch wurden die unangegriffenen Kohlenwasserstoffe mit Wasserdampf überdestilliert. Um die Kohlenwasserstoffe vor dem Angriff der Schwefelsäure zu schützen, kann man vor dem Zusatz von Eis festes Kochsalz zu dem Reaktionsgemisch zusetzen.

Öle, die mit Wasserdämpfen schwer oder überhaupt nicht übergehen, löst man in der zehnfachen Menge entaromatisierten Petroläthers und führt dann die Reaktion, wie oben beschrieben, aus. Nach dem Zusatz von Eis wird das Reaktionsgemisch filtriert. Das abfiltrierte Formolit wird getrocknet oder mit Alkohol ausgewaschen, und dann so lange im Soxhletapparat mit Petroläther extrahiert, bis das Formolit ölfrei ist.

Beispielsweise wurde nach einmaliger Behandlung aus Kaiseröl etwa 75% entaromatisiertes Kohlenwasserstoffgemisch zurück erhalten. Das spezifische Gewicht des Kaiseröles war vor der Behandlung 0,7840 und sank nach der Behandlung auf 0,7745. Das auf diese Weise behandelte Kaiseröl gab mit Trioxymethylenschwefelsäure keine Reaktion mehr, war also von aromatischen Kohlenwasserstoffen vollkommen befreit.

Zur Geschichte des Zeiseschen Merkaptans und seines Namens (1833)

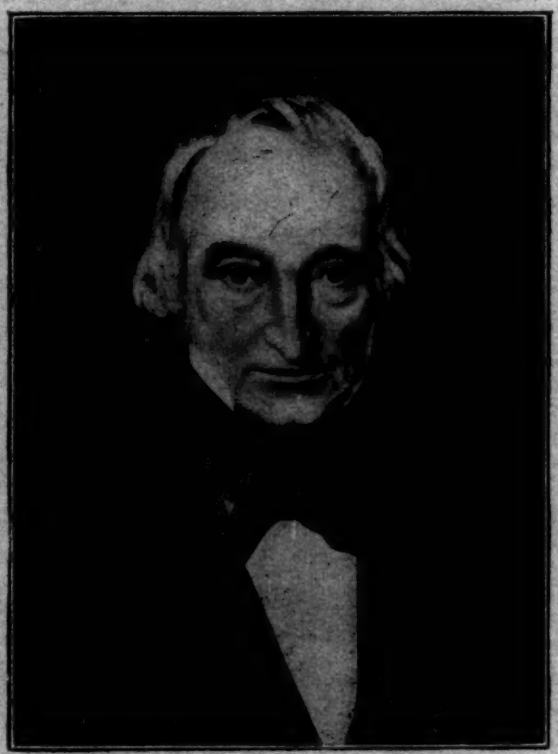
(nach einem Vortrage in der chemischen Abteilung der „Niederrhein. Gesellsch. für Natur- und Heilkunde“ zu Bonn am 15. Juli 1919);

von

Paul Diergart in Bonn.

(Eingegangen am 28. Mai 1919.)

Beim Studium des Anteils des Österreichers J. R. Joss, Justus Liebigs und anderer Forscher an der Entdeckung



W. Chr. Zeise.

des Broms in den in- und ausländischen Zeitschriften der zwanziger und dreißiger Jahre des 19. Jahrhunderts[1]) stieß ich

[1]) Vgl. „Österreich. Chem.-Ztg. 1919 (Wien) Nr. 12.
Näheres zum obigen Bildnis von Zeise vgl. S. 292 dieses Heftes.

im Bd. 1 des „Journals f. prakt. Chem." (1834)[1]) und in Poggendorffs „Annalen der Physik u. Chem." Bd. 31 (1834)[2]) auf zwei deutsche Übersetzungen der Eigenarbeit des Kopenhagener Chemikers, Wilhelm Christopher Zeise, über das Merkaptan aus den „Saertskilt aftrykt af det Kongelige danske Videnskabers Selskabs Skrifter", Kjöbenhavn 1834, 70 S. in 4. Die dänische Urschrift läßt sich in der Jetztzeit nicht besorgen, so daß mit den genannten, Vertrauen erweckenden Übersetzungen fürlieb genommen werden muß. Der oder die Namen des oder der Übersetzer ist nicht zu ermitteln, vielleicht waren es die Herausgeber selbst. Diese waren damals O. Linné Erdmann in Leipzig und Franz Wilh. Schweigger-Seidel in Halle bzw. J. C. Poggendorff in Berlin. Da man den Namen Merkaptan nicht immer richtig erklärt hört, ja sogar denselben aus corpus mercurio aptum = vom Quecksilber aufgenommen zusammengezogen liest[3]), erscheint eine kurze Erklärung darüber am Platze, zumal große mehrbändige Fremdwörterbücher, wie z. B. das von Weigand-Hirt, 5. Aufl., Gießen 1909/10, nichts zu diesem Ausdruck mitteilen. Dies um so mehr, als in den jüngeren Schriften nichts gefunden wurde, wie der Entdecker zu solchem immerhin etwas bemerkenswerten Namen gekommen ist.

Wir schreiben heute m. A. Merkaptan und Merkaptid besser mit k als mit c, weil der aus dem Latein gebildete Ausdruck dem germanischen Sprachgefühl immerhin etwas angepaßt worden und weil c überhaupt kein deutscher Buchstabe ist. Auch das aus dem „Spiritus volatilis salis ammoniaci" Glaubers zusammengezogene deutsche Wort Ammoniak[4]) schreibt man heute z. B. wohl durchweg mit k. Dagegen muß das c in Mercaptum m. M. beibehalten werden, als in einem vollends fremdsprachlich gebliebenen Worte. Die Zeiseschen Zitate, in denen der damaligen Sitte gemäß (1833) Mercaptan,

---

[1]) S. 257 ff., 345 ff., 396 ff., 457 ff.

[2]) S. 369—431.

[3]) z. B. A. F. Holleman, Lehrb. d. org. Chem., 5. Aufl., 1907, S. 74, 12. Aufl., S. 67, auch anderswo.

[4]) Das Wort Ammoniacum, deutsch Ammoniak, hat Bergman 1782 vorgeschlagen [nach E. O. v. Lippmann, Chem.-Ztg. (Köthen) 1909, S. 117].

bzw. in dänisch Mercaptanet mit c geschrieben wurde, werden im folgenden buchstabengetreu, also mit c wiedergegeben.

Verschiedenartige Ableitung des Namens (Mercaptum) in deutschen und französischen Zeitschriften 1834.

Zeise hatte 1822 angefangen, Alkalien und Alkohol auf Schwefelkohlenstoff wirken zu lassen und die sich bildenden Abkömmlinge des letzteren zu bearbeiten, nachdem Vauquelin 1811, Berzelius und Marcet 1812 die Zusammensetzung des Schwefelkohlenstoffs ermittelt hatten.[1]) Anfangs der dreißiger Jahre, als Reichenbach in Blansko seine neuen organischen Körper Kapnomor, Kreosot, Pikamar, Pittakall und andere[2]) bekannt machte, bot es keine besondere Überraschung mehr, als 1834 aus Kopenhagen die Kunde von einem schwefligen Alkohol kam, dem der Name Merkaptan gegeben war. Es war der jetzt Äthylmerkaptan genannte Körper von unerträglichem Geruche, den man heute technisch gewinnt und zur Darstellung des bekannten Schlafmittels Sulfonal verwendet.

Im genannten „Journal“ heißt es S. 265: „ich nenne den vom Quecksilber aufgenommenen Stoff Mercaptum (d. h. corpus mercurio captum) und den anderen — quecksilber- und überhaupt metallfreien (Dgt.) — Hydro-Mercaptum, oder lieber noch (theils um nicht an die Benennung eine noch etwas hypothetische Vorstellung zu knüpfen, theils der Kürze wegen) Mercaptan (d. h. corpus mercurium captans), wobei ich des Wohllauts halber das s am Ende fallen lasse.... Ich habe die Benennung Mercaptan dem Worte Mercaffin vorgezogen, in Hinsicht auf das Unrichtige in der Vorstellung, daß die chemische Vereinigung sich gründe auf die Affinität der Stoffe, dieses Wort in seiner buchstäblichen Bedeutung genommen. Des Wohllauts halber lege ich den Tonfall auf die letzte Silbe (Mercaptùm).“ — Der Einwand, daß eigentlich das Mercaptum es sei, von welchem das Quecksilber ergriffen werde, scheint Zeise von untergeordneter Bedeutung zu sein. Noch einige Gründe, weshalb er Namen wie Hydranthin, Thiätrin u. a.

[1]) H. Kopp, Die Entw. der Chemie in der neueren Zeit, München 1871—1873, S. 443.

[2]) Kapnomor (Rauchteil), Kreosot (Fleisch erhaltend), Pikamar (Teerbitter), Pittakall (Pech-schön).

hierbei vermieden hat, sollen hier übergangen werden. Die Einwirkung des metallfreien Körpers auf Quecksilber vollzieht sich bekanntlich äußerst heftig nach der Formel:

$$2\,C_2H_5.SH + HgO = (C_2H_5.S)_2Hg + H_2O,$$

was den Entdecker zur Namengebung veranlaßt hat. Liebig sagt mal[1]), „es entsteht ein Zischen und eine Wärmeentwicklung, wie wenn man konzentrierte Schwefelsäure in Wasser gießt".

Warum Zeise der Benennung gerade das Quecksilber zugrunde legt, ist nicht ersichtlich, weil er nach „Journal" S. 355 betont, daß der Stoff auf Goldoxyd mit noch größerer Heftigkeit als auf das rote Quecksilberoxyd einwirkt, daß selbst in 4—5facher Verdünnung mit Alkohol oft sogar Feuerentwicklung eintritt. Eine Namenbildung mit aurum oder χρυσός wäre deshalb kennzeichnender gewesen als mit mercurius, wenn der Namengebung diese Eigenschaft des neuen Körpers überhaupt zugrunde gelegt werden sollte.

Die Zeisesche Betonung Merkaptùm, Merkaptàn auf der letzten Silbe ist französischer Wortton, der sich bei sehr vielen fremden Ausdrücken findet und sich großenteils bis heute leider erhalten hat, da die einzige Berechtigung dazu der Gebrauch ist. Usus tyrannus! Zu Ozŏn z. B. stellte ich vor Jahren fest, daß es sprachlich und chemiegeschichtlich genommen entschieden richtig Ózŏn heißen müßte[2]), die richtige Betonung anderer Wörter wie Mŏtŏr statt Motòr bricht sich erfreulicherweise immer mehr Bahn; Paraffín dagegen auf der letzten Silbe betont findet seine Begründung in der Herleitung aus lat. parum affínis, wenig verwandt, Paraffínum, usf.

Die Übersetzung von Zeises Arbeit in Poggendorffs „Annalen d. Phys. u. Chem." Bd. 31 (1834) sagt S. 378 abweichend von der erstgenannten Übersetzung Mercaptum von corpus murcurio aptum, jedoch so, daß vor dem a von aptum soviel Raum ist, daß man den Eindruck eines Druckfehlers statt captum gewinnt, um so eher, als statt mercurio es irrtümlich murcurio heißt. Aber Merkaptan wird wie oben erklärt, corpus mercurium captans. Mercaptum ist also bei Zeise die

---

[1]) „Annalen der Pharmacie" XI (1834), S. 17, Heidelberg.

[2]) Vortrag, vgl. „Mitt. Gesch. Med. Naturw." Bd. 6 (1907), S. 350ff., Leipzig.

Quecksilberverbindung, die heute, da wir die Metallverbindungen der Merkaptane mit Zeise „Journal“ S. 355 Merkaptide nennen, doppelt ausgedrückt (pleonastisch) Quecksilbermerkaptid bezeichnet wird. Merkaptan bedeutet bei Zeise wie auch heute die Schwefelalkoholverbindung, in welcher kein Wasserstoff durch Metall ersetzt ist.

Liebig bringt in seinen „Ann. d. Pharmacie“ Bd. 11 (1834) S. 1ff. einen Auszug aus der ihm von Zeise für die „Ann.“ zur Verfügung gestellten Abhandlung. Er nennt die Untersuchungen „gediegen und meisterhaft“, tadelt jedoch mit Recht die Textsetzung der Arbeit, weil durch das Ausspinnen und Beschreiben von Versuchen, die kein Ergebnis gehabt haben, die Arbeit selbst an Interesse verliert und, wenn man jede chemische Verbindung in dieser Art beschreibe, „die kolossalste Geduld die Flucht ergreifen wird“ (S. 13 und 14). Zur Herleitung der Namen sagt Liebig nichts.

Der Bericht über die Entdeckung des Merkaptans in den Pariser „Ann. de Chim. et de Phys.“ Bd. 56 (1834), S. 87—96 in Gestalt eines von Zeise offenbar französisch mitgeteilten Auszuges ist noch kürzer als in Liebigs „Annalen“. In der französischen Zeitschrift S. 88 und 93 ist die Ableitung von mercaptum aus corpus mercurio aptum und von mercaptan aus corpus mercurium captans lediglich ohne Zusatz in Klammern beigefügt. Band 57 (1834) S. 98 folgt dann eine wortgetreue Übersetzung des Liebigschen eigenen Nachtrages über die Darstellung des Merkaptans und den Schwefelcyanäther aus seinen „Ann. d. Pharmacie“ Bd. 11 (1834), S. 14—18.

Versuch einer Klärung und die Absicht des Namengebers selbst.

Im Lateinischen heißt apio, apere anpassen, aptus angefügt, an etwas gebunden, von etwas abhängend, entspringend, zusammengefügt, verbunden. Capio, capere bedeutet etwas zugreifend nehmen, fassen, auch in sich aufnehmen; captare ist Verstärkungsform von capere, also mit Verlangen nach etwas greifen, etwas zu fangen suchen. Mercurio captum könnte also das vom Quecksilber aufgenommene corpus und mercurio aptum der mit dem Quecksilber zusammengesetzte Körper sein, wie

man sieht, ist sprachlich und chemisch beides zu rechtfertigen.[1]) Es ist aber wichtig, was der Entdecker und Namengeber Zeise hat ausdrücken wollen. Ich hatte erkundet, daß die Königl. Bibliothek zu Berlin den betreffenden dänischen Band besitzt, jedoch findet ein Verschicken von Büchern ins besetzte Gebiet immer noch nicht statt. Deshalb wurde mir auf Anfrage bei dieser Bibliothek die gefl. Antwort zu teil, daß Zeise in den „Naturvidenskab. og mathematiske afhandlinger der kongel. Danske videnskabernes selskabs", siefte deel 1837 (!), S. 13 unterscheidet: Mercaptum = corpus mercurio aptum und Mercaptan = corpus mercurium captans. Mit der Jahreszahl 1837 hat es folgende Bewandtnis: Zeises Abhandlung steht an erster Stelle des im Jahre 1836 erschienenen Siefte Deels Förste hefte (VI, 1), und das Titelblatt des ganzen Bandes ist vom Jahre 1837. Der vorhergehende Band V trägt die Jahreszahl 1832.[2]) Da nun im „Journ. f. pr. Chem." Bd. 1 (1834) S. 257 [nicht in „Poggendorffs Ann." Bd. 31 (1834), S. 369] dem dänischen Thema unter anderem beigedruckt ist „Tryket in det Poppske Bogtrykkerie", so ist jetzt erklärlich, daß die dänische Urschrift im Druck bereits 1834 ausgegeben und als solche in die ausländischen Zeitschriften übersetzt wurde, obwohl aus dem Bande der Kgl. dänischen Ges. der Wissensch. nur zu ermitteln ist, daß die Arbeit an dieser Stelle erst 1836 erschienen ist.

Das Entdeckungsjahr 1833.

Eingangs seines genannten Berichtes[3]) sagt Liebig, daß Zeise in Schweigger-Seidels Jahrbuch XLI, S. 98 und 170 die Entdeckung einiger neuer Schwefelverbindungen bekannt gegeben habe, aus deren ausführlicher Untersuchung zwei verschiedene neue Körper hervorgegangen seien, dem einen habe Zeise den Namen Thialöl, Thialäther, dem anderen den Namen Merkaptan gegeben. Beim Nachsehen der von Liebig angezogenen Quelle stellte sich heraus, daß es sich hier um das

[1]) Vgl. auch Georges, Latein.-deutsches Handwörterbuch, 7. Aufl., Leipzig 1879/80.

[2]) Für ihre Bemühung sage ich der Berliner Kgl. Bibliothek nochmals besten Dank.

[3]) „Annalen der Pharmacie" XI (1834), S. 1, Heidelberg.

„Jahrbuch", Bd. XI vom Jahre 1824 handelt, das zugleich vom „Journal" der Bd. XLI ist. Schweigger-Seidels „Jahrbuch" XLI gibt es nicht. Der Leser fühlt sich durch den Liebigschen Text, welcher die Arbeit Zeises vom Jahre 1833 behandelt, zu dem Glauben veranlaßt, daß die Entdeckung des Merkaptans bereits 1824 erfolgt sei, was indes aus der angeführten Arbeit von Zeise nicht erweislich ist. Es möchte dies hiermit vermerkt werden, auch der Name Merkaptan wurde vor 1833 nicht ermittelt.

Die Entdeckung ist schon deshalb ins Jahr 1833 zu setzen, weil die deutschen Übersetzungen, in denen die Arbeit nach dem mit der Jahreszahl 1834 versehenen dänischen ersten Drucktexte bekannt gemacht wurde, m. A. spätestens im März 1834 ausgegeben worden sind. Kopp „Entwicklung" 1871[1]) und Hjelt „Gesch." 1916[2]) geben 1833 ohne Begründung an, und Zeise selbst schweigt sich darüber aus, wie diese Arbeit die Geschichte der Entdeckung überhaupt nicht mitteilt, sondern dem Leser den neuen Körper in seinen Eigenschaften und vielen Verbindungen vorführt. An den Herausgeber des Schweigger-Seidelschen „Journals f. Chem. u. Phys." hat Zeise aber am 18. Juni 1833 einen Brief geschrieben, in dem er ihm von diesen neuen Körpern Kenntnis gibt[3]), so daß also hierin die Begründung für die Jahreszahl 1833 als Entdeckungsjahr des Merkaptans zu erblicken ist.

Ansichten von Berzelius, Liebig und Wöhler zu Zeises Arbeit.

Bei Besprechung dieses neuen Körpers äußert sich Berzelius in seinem „Jahresbericht", 14. Jahrgang, nach der Übersetzung von F. Wöhler S. 334 (Tübingen 1835), es werde für die Chemiker immer mehr notwendig, ihre Ohren gehörig abzuhärten. Täglich würden eine Menge neuer ternärer Verbindungen entdeckt, für die gegenwärtig kein rationelles Nomenklaturprinzip möglich sei, und für die man aus dem Lateinischen und Griechischen Namen zusammensetze, die von irgend einer Eigenschaft des Körpers abgeleitet würden, ohne

[1]) Vgl. oben S. 572.
[2]) Edv. Hjelt, Gesch. d. organ. Chem. 1916, S. 79, Braunschweig.
[3]) Schw.-S. „Journal" Bd. 68 (1833), S. 146ff., Halle a. S.

daß man auf den Wohlklang die geringste Rücksicht nehme Er fährt dann fort: „Nur im Laufe des verflossenen Jahres ist die Wissenschaft mit folgenden ohrenzerreißenden Namen bereichert worden, Peucil, Peucedanin, Pittakall, Mercaptum, Mercaptan, Thialöl usw. Man sieht, wie notwendig es ist, daß diejenigen, welche Entdeckungen in der Wissenschaft machen, dieselbe nicht mit Kakophonien überhäufen.“ Ebenda unmittelbar vorher: „Den angenommenen Salzbilder $C_4H_{10}S_2$ nennt Zeise Mercaptum (von mercurio aptum, weil er eine große Verwandtschaft zum Quecksilber hat); statt aber seine Verbindung mit Wasserstoff Mercaptum-Wasserstoff zu nennen, nennt er diese Mercaptan (von mercurium captans), wobei er des Wohllauts wegen, oder vielmehr um den Übellaut nicht zu weit zu treiben, das s wegfallen ließ.“ Hjelt „Gesch.“ S. 80 berührt dieses Zitat auch, aber ohne Quellenangabe.[1]) In seinem „Lehrbuch“ (Dresden 1839) erkennt Berzelius[2]) die Zeiseschen Ansichten über die Zusammensetzung dieser Körper wohl an, möchte aber, nachdem in der Lehre von den Ätherarten seither größere Klarheit geschaffen sei, der Einfachheit wegen das Merkaptan als eine Verbindung von Wasserstoffsulfid mit Schwefeläthyl und die sogenannten Merkaptide aus Schwefelmetall und Schwefeläthyl zusammengesetzt angesehen haben. Dadurch falle das für sich nicht darstellbare Mercaptum fort, und die Merkaptide wären nach ihren Bestandteilen zu benennen: z. B. statt Kaliummercaptid = „Schwefeläthyl–Schwefelkalium“, statt Bleimercaptid = „Schwefeläthyl–Schwefelblei“. Dadurch würde „das Schwerfaßliche in Zeises meisterhafter Arbeit klar und leichtfaßlich“ werden. Das Geschick hat indessen die Beibehaltung der von Zeise gewählten unglücklichen Namen vorgesehen, wenigstens in bezug auf das mit dem Mercaptum auch sprachlich so sehr zusammenhängende Merkaptan. Einige Jahre später berichtet Berzelius in seinem „Jahresbericht“[3]) noch von anderen neuen Körpern Zeises, die dieser Thakceton, Akcethin, Melathin, Therysin

[1]) κακός schlecht, daher nicht „Kakaphonien“ wie bei Hjelt S. 80 versehentlich, sondern „Kakophonien“, wie auch Berzelius selbst schreibt.

[2]) „Lehrbuch der Chemie“, aus der schwedischen Handschrift übersetzt von F. Wöhler, 3. Aufl., Bd. 8, S. 285 und 286, Dresden und Leipzig 1839. [3]) 24. Jahrg., S. 633 ff., Tübingen 1845.

und Elathin benannte, wenn auch vorläufig nur als Laboratoriumsnamen. Berzelius leitet wie folgt ab, was Zeise unterlassen hatte: -thin von *θεῖον* Schwefel, Akcethin zugleich aus Ammoniak und Aceton. Der Anfangsbuchstabe Th- bedeutet *θεῖον*, *ἐρυθρός* rot, *μέλας* schwarz, *ἔλαιον* Öl. (Einige Druckfehler der griechischen Wörter habe ich berichtigt. Dgt.) Wie in dem Bericht darüber zu lesen ist[1]), hat Zeise über diese Gegenstände im Jahre 1842 in Stockholm gelesen.

Belangreich ist, was Berzelius über die Zeisesche Arbeit aus Stockholm am 28. März 1834 an Wöhler schreibt[2]), nachdem er dieselbe vielleicht in „Poggend. Annalen" Bd. 31 (1834), S. 369 gelesen hatte: „Eine nicht minder curiose Entdeckung ist die Zeisesche Schwefelschmiere, die er Mercaptan genannt hat (von mercurium captans!!!), und die er in einer Schrift von 72 Seiten behandelt hat, welche man mit demselben Gefühl liest, als wenn man auf Schlitten durch Sand fährt. Aber die Sache selbst ist doch vortrefflich. Sein Mercaptan besteht aus $C_4H_{12}S_2$ und ist also Alkohol, worin der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt wird. Es läßt sich mit Basen in der Weise verbinden, daß 2 H sie reduciren, wonach $C_4H_{10}S_2 + R$ übrig bleibt. Jenen ersten Ausdruck nennt er Mercaptum. Es ist nach ihm ein Salzbildner und Mercaptan $C_4H_{10}S_2 + 2H$ ist dessen Wasserstoffsäure. Wenn man $C_4H_{10}S + RS$ schreibt, so ist der erste Ausdruck Äther, worin der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist. Gruß und Freundschaft Berzelius." Der Empfänger dieser Zeilen, Wöhler, äußert sich in seiner Antwort von dieser Zeiseschen Arbeit experimentell angetan, aber bezüglich der Abhandlung selbst wiederholt er den treffenden Vergleich seines schwedischen Freundes, um ihn hervorzuheben in schwedischer Sprache. Daß Liebig das gleiche Urteil hatte, wurde bereits angeführt.

Zeise betont als erster die Analogie zwischen Merkaptan und Alkohol.

Bei dieser Gelegenheit soll noch eine Forderung der Gerechtigkeit in Sachen Merkaptane als Analoge des Alkohols

[1]) Dies. Journ. [2] 29, 371 (1843), Leipzig.

[2]) Briefwechsel Berzelius-Wöhler, herausg. von O. Wallach, Bd. 1, S. 566, Leipzig 1901.

zur Sprache gebracht werden. A. Ladenburg[1]), J. Volhard[2]), E. von Meyer[3]) und E. Hjelt[4]) berichten nach „Ann. d. Pharmacie" XI (1834), S. 1—14, daß Liebig die Merkaptane als Analoge des Alkohols aufgefaßt hat, ohne hierbei Zeise zu erwähnen. Dazu ist zu bemerken, daß Liebig an dieser Stelle lediglich die Ansichten von Zeise (§ 32 und § 33) wiedergibt, wie ein Vergleich dieses Liebigschen Textes mit den beiden deutschen Übersetzungen im „Journ. f. pr. Chem." S. 468 und in „Poggend. Ann." S. 423 beweist. Zeise schreibt ausdrücklich, es müsse unter allen Umständen der in Betracht gezogen werden, „daß die elementare, also tatsächliche Zusammensetzung des Mercaptans ganz der des Alkohols $C_4H_{12}O_2$ entspricht, so daß folglich der Schwefel höchstwahrscheinlich hier wie bei so vielen (Schwefel-[Dgt.])Metallverbindungen die Stelle des Sauerstoffs vertritt." Liebig ist an dieser irrtümlichen Auffassung der Genannten und anderer insofern nicht ganz schuldlos, als sein mit „Allgemeine Betrachtungen über Zusammensetzung des Mercaptans" überschriebener und mit J. L. unterzeichneter Beitrag allerdings den Eindruck erwecken kann, daß die Ansichten von Liebig stammen, wenn man den Inhalt mit dem von Zeises Arbeit nicht vergleicht. Es ist nicht zu bezweifeln, daß Liebig solche Absicht bestimmt fern gelegen hat. Jedenfalls hat Zeise gleich in seiner ersten größeren Arbeit darüber auf die so wichtige Ähnlichkeit in der Zusammensetzung des Merkaptans und des Alkohols mit Betonung hingewiesen, und Liebig hat zunächst nur darüber berichtet, in einem anschließenden Beitrage aber seine eigenen Versuche „über die Darstellung des Mercaptans..." beschrieben.

Aus Zeises sonstigem Wirken.

Den Schluß dieser Ausführungen sollen kurze Bemerkungen zur Person des vortrefflichen Kopenhagener Chemikers bilden. Wilhelm Christopher Zeise war am 15. Oktober 1789 zu Slagelse auf Seeland geboren. Er wurde zuerst Apotheker-

[1]) A. Ladenburg, Vortr. über d. Entw.-Gesch. d. Chem., 4. Aufl. S. 141, Braunschweig 1907.

[2]) J. Volhard, Justus Liebig, Bd. 1, S. 272, Leipzig 1909.

[3]) E. v. Meyer, Gesch. d. Chem., 4. Aufl., S. 430, Leipzig 1914.

[4]) E. Hjelt, vgl. oben 1916 S. 79.

lehrling in Sonderburg, promovierte im Jahre 1817 mit einer chemischen Arbeit in Kopenhagen. Im Jahre 1822 wurde er außerordentlicher Professor der Chemie an der Universität daselbst, vom Jahre 1829 ab zugleich Lehrer an der dortigen polytechnischen Schule. Seit 1824 war er Mitglied der Kgl. dänischen Gesellschaft der Wissenschaften. Seine übrigen Arbeiten, von denen J. C. Poggendorff, „Biogr.-liter. Handwörterbuch", Bd. 2 (1863), auch Th. Gerding, „Gesch. d. Chem.", 2. Aufl., Leipzig 1869, die dänischen bzw. die lateinischen Titel mit Angaben anführt, sind meist in den Abhandlungen dieser Gesellschaft erschienen. Sie finden sich auch in den deutschen Zeitschriften jener Jahre, in Berzelius' Jahresberichten u. a. und betreffen Destillationsprodukte des Tabaks und weitere organische, auch anorganische Untersuchungen. Schelenz[1]) führt noch an: Buchners Repertorium, Bd. 98, S. 276, das mir nicht zur Einsicht vorliegt. Am 12. November 1847 ist Zeise zu Kopenhagen gestorben. Eine Familie Zeise, aus welcher im Jahre 1741 der Prediger Heinrich Zeise einige Jahre nach Kopenhagen ging, stammt nach Poggendorff, Meusel[2]) und anderen aus Schleswig-Holstein. Es ist wahrscheinlich, daß der Merkaptanentdecker ein Glied dieses Geschlechtes und mit der Altonaer Apothekerfamilie Zeise näher verwandt war, aus der auch der bekannte Apotheker und Dichter Heinrich Zeise (geb. 1822) hervorgegangen ist.

Zusammenfassung.

Da die Erklärungen des Namens Merkaptan oft ungenau sind, wird in eine Untersuchung eingetreten. Zuvor wird begründet, warum der deutschen Schreibweise Merkaptan mit k heute der Vorzug zu geben ist, aber Mercaptum mit c. Die Zeitschriften zur Zeit der Entdeckung (1833) bringen verschiedenartige Ableitungen des Wortes Mercaptum, die sprachlich und chemisch dennoch zu rechtfertigen sind. Der aus der dänischen Urschrift beigebrachte Wille des Entdeckers und Namengebers Zeise ist maßgebend: mercaptum von mercurio

[1]) Herm. Schelenz, Gesch. der Pharmazie, S. 658, Berlin 1904.

[2]) J. G. Meusel, Lex. der teutschen .... Schriftsteller, Bd. 15, Leipzig 1816.

aptum, merkaptan von mercurium captans. Nach näherer Begründung des Jahres 1833 als Entdeckungsjahr werden die Ansichten von Berzelius, Liebig und Wöhler über die Zeisesche Arbeit geschildert. Experimentell ist diese allen dreien vorzüglich, ja meisterhaft, aber beim Lesen der Abhandlung selbst ist ihnen mit Recht, „wie wenn man auf Schlitten durch Sand fährt". Es wird dann ausgeführt, daß der Entdecker vor Liebig und Berzelius die Analogie zwischen Merkaptan und Alkohol ausgesprochen hat, und kurze Bemerkungen aus Zeises sonstigem Wirken bilden den Schluß. Alle notwendigen Belege sind angegeben.

Nachtrag bei der Druckberichtigung.

Auf der Suche nach einem Bildnisse Zeises erhielt ich, als diese Arbeit bereits in der Druckerei war, durch die Kgl. Bibliothek zu Kopenhagen von einem Beitrage über Zeise Kenntnis, der sich in der Fysisk Tidsskrift 1916(?) aus der Feder des Direktors des Kopenhagener chem. Univ.-Laboratoriums Prof. Einar Biilmann finden sollte. Letzterer hatte die Güte, mir einige dieser dänischen Sonderabdrücke zur Verfügung zu stellen, deren Inhalt sich mit Zeises wissenschaftlichen Arbeiten und technischer Bedeutung befaßt, so daß meine vorliegende Arbeit über das Merkaptan dazu eine Ergänzung bedeutet. Da in den Sonderabdrücken Angaben über Zeitschrift, Jahrgang, Seite, Verlag und Ort, sowie über Herkunft und Echtheit des Zeise-Bildnisses fehlten, wandte ich mich dieserhalb an den Kopenhagener Verfasser. Dieser teilt mir nun heute freundlichst mit, daß sein Vortrag in der dänischen Zeitschrift „Ingeniøren" 1916, Nr. 11, S. 83—86 und nachher auch in „Fysisk Tidsskrift" abgedruckt worden ist. Das Bildnis sei eine Photographie nach einem Gemälde, das im Besitze des Vizepolizeidirektors Ravns gewesen, der mit Zeises im Jahre 1894 verstorbenen Tochter Johanna verheiratet war.

zz. Ründeroth, 20. September 1919.

Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Würzburg.

Beiträge zur Kenntnis des Melissylalkohols und der Melissinsäure;

von

A. Heiduschka und **M. Gareis.**

(Eingegangen am 15. Juni 1919.)

Nach den Angaben der Literatur soll außer im Bienenwachs und Carnaubawachs der Melissylalkohol in den folgenden Produkten vorkommen: Im Lorbeerfett[1]), im Petersilienöl[2]), im Extractum Tanaceti[3]) in den Blüten des roten Klee[4]), im Rhizom von Iris versicolor[5]), in den Samen des Jambulbaumes[6]), in Dicoma anomala[7]), im Harz der blühenden Zweige von Clematis octalba[8]), in Kapok und Akon[9]) und im Japantalg.[10]) Ob zwar die als Melissylalkohol bezeichneten Stoffe wirklich alle identisch sind, ist um so fraglicher, als meist nach den Literaturangaben nur wenige Reaktionen mit ihnen jeweils ausgeführt wurden und auch die Angaben über den Schmelzpunkt außerordentlich voneinander abweichen. Das einzige Vorkommen, das von dem betreffenden Autor eingehender begründet wurde, ist das im Lorbeerfett. Hier dürfen wir wohl ohne weiteres eine Übereinstimmung mit dem Melissylalkohol des Carnaubawachses annehmen. Von den anderen oben er-

[1]) Arch. Pharm. 264, 165.
[2]) Ber. deutsch. Pharm. Ges. 19, 325.
[3]) Arch. Pharm. 247, 418.
[4]) Journ. Chem. Soc. 97, 231 (1910).
[5]) Amer. Journ. Pharm. 83, 1 (1911).
[6]) Journ. Amer. Chem. Soc. 38, 2805 (1917).
[7]) Pharm. Journ. 36, 694 (1913).
[8]) Journ. Chem. Soc. 105, 1845 (1914).
[9]) Arch. Pharm. 251, 438. [10]) Arch. Pharm. 247, 650.

wähnten Alkoholen liegen nur Berichte vor über Löslichkeit, Krystallform, vermutliche Formel und Schmelzpunkt.

Alle diese Literaturangaben weisen darauf hin, daß der Melissylalkohol in den angeführten Substanzen nur in geringer Menge vorkommt, während er im Carnauba- und Bienenwachs als Hauptbestandteil auftritt. Aus letzterem Grunde wurde der Melissylalkohol des Carnauba- und Bienenwachses Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, deren Ergebnisse im folgenden zusammengefaßt sind.

Der erste, welcher eine Untersuchung der Wachse vornahm, war Brodie.[1]) Er machte bei seinen Untersuchungen des Bienenwachses zuerst darauf aufmerksam, daß das nach dem Entfernen der rohen Cerotinsäure Zurückgebliebene, in Alkohol Unlösliche, das er Myricin nannte, aus einem sauren und einem basischen Bestandteil besteht, und er erhielt durch Isolierung des letzteren den von ihm Melissin genannten Melissylalkohol vom Schmp. 85°. Durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Melissylalkohol kam er zu einem harzartigen Produkt, dessen Analyse keinen Einblick in seine Konstitution ergab. Beim Erhitzen des Alkohols mit Kalk und Kali gelangte Brodie zur Melissinsäure, welche er durch ihr Silbersalz charakterisierte.

Schwalb[2]) wiederholte die Untersuchungen Brodies über die Zusammensetzung des Wachses mit dem Ziele, Klarheit über die Identität des von Brodie geschilderten Melissins mit dem in der Zwischenzeit mehrfach aus Carnaubawachs gewonnenen und als Melissylalkohol bezeichneten Alkohol zu gewinnen. Er krystallisierte den Alkohol zuerst aus Petroläther, dann aus hochsiedendem Benzin um und erreichte, nachdem er durch nochmalige Verseifung Reste von verseifbaren Stoffen entfernt hatte, einen Schmp. von 85,5°. Aus diesem Alkohol stellte Schwalb nach Brodies Verfahren Melissinsäure vom Schmp. 88,5—89° und verschiedene Salze dieser Säuren dar.

Auf Grund seiner Untersuchungsergebnisse kommt Schwalb zu der Überzeugung, daß es sich zwar um einander nahestehende, aber doch verschiedene Alkohole handelt, und zwar nimmt er

---

[1]) Ann. Chem. 71, 147. [2]) Ann. Chem. 235, 106.

für den Melissylalkohol des Carnaubawachses ein niedrigeres Molekulargewicht an wie für den des Bienenwachses. Ein Kriterium für die Höhe des Molekulargewichts, welches die Hauptstütze für Schwalbs Behauptung bildet, ist die aus Melissylalkohol durch Erhitzen mit Natronkalk entwickelbare Wasserstoffmenge. Demgegenüber steht Gascard[1]) auf dem Standpunkt, daß beide Alkohole identisch sind.

Die weiteren Arbeiten, die sich in der Literatur vorfinden, beschäftigen sich weniger mit dem Vergleich beider Alkohole als hauptsächlich mit der Frage der prozentischen Zusammensetzung des Melissylalkohols und der diesem Alkohol entsprechenden Melissinsäure. So untersuchte in neuerer Zeit Marie[2]) die Cerotin- und Melissinsäure des Bienenwachses. Er stellte eine Reihe von Derivaten dieser Säuren her und kam auf Grund der Analysenresultate zu dem Schluß, daß die Melissinsäure nicht, wie Schwalb annimmt, 31 sondern nur 30 Kohlenstoffatome enthält. Über den Melissylalkohol des Carnaubawachses liegen in dieser Beziehung folgende Untersuchungen vor.

Story Maskelyne[3]) scheint denselben zuerst im Carnaubawachs aufgefunden zu haben. Er beschreibt und untersucht ihn näher, aber er läßt die Frage nach der Höhe des Molekulargewichts offen und schwankt zwischen einer Formel mit 30—32 Kohlenstoffatomen.

Wie Maskelyne gewann auch v. Pieverling[4]) durch Extraktion der Bleiseife aus Carnaubawachs mit Äther Melissylalkohol, welcher nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Äther bei 85° schmolz. Er oxydierte den erhaltenen Alkohol ebenfalls mittels Natronkalk zu Melissinsäure, die nach seinen Angaben einen Schmp. von 88,5° hatte. Aus den Analysenresultaten der von ihm hergestellten Derivate schloß v. Pieverling auf die Formel $C_{30}H_{61}OH$ für Melissylalkohol.

Die ausführlichste Untersuchung des Carnaubawachses wurde von Stürcke[5]) unternommen. Er extrahierte die Natronseife mit Petroläther und gewann so den Melissylalkohol, den

[1]) Journ. Pharm. Chim. 1893, 49.
[2]) Ann. Chim. Phys. [7] 7, 145.
[3]) Z. für Chem. 1869, 300.
[4]) Ann. Chem. 183, 344.
[5]) Ann. Chem. 223, 283.

er durch fraktioniertes Umlösen reinigte. Mit Hilfe der obenerwähnten Oxydationsmethode gelangte er zur Melissinsäure und charakterisierte sie durch ihr Blei-, Kupfer- und Mangansalz. Durch die Messung der bei der Natronkalkschmelze entwickelten Wasserstoffmenge hat Stürcke nochmals einwandfrei den Charakter des Melissylalkohols als primären Alkohol festgestellt. Er nimmt für den Carnaubawachsmelissylalkohol die Formel $C_{30}H_{61}OH$ an. Popp[1]) sucht nun in einer neueren Arbeit den Nachweis zu bringen, daß die Melissinsäure und der Melissylalkohol des Carnaubawachses aus 31 Kohlenstoffatomen bestehen, und zwar glaubt er auf Grund der Analysenresultate der von ihm hergestellten Derivate und auf Grund der Säurezahlen der freien Säuren und der Verseifungszahlen ihrer Ester diesen Schluß ziehen zu dürfen.

In den angeführten Arbeiten[2]) finden wir also sowohl für den Carnaubawachsmelissylalkohol wie für den Bienenwachsmelissylalkohol bald die Formel $C_{30}H_{62}O$, bald die Formel $C_{31}H_{64}O$. Durch die Elementaranalyse kann die Frage, welche Formel die richtige ist, nicht entschieden werden, weil die Stoffe in ihrer prozentischen Zusammensetzung zu wenig verschieden sind. Es mußte also versucht werden, auf anderem Wege Klarheit zu schaffen.

Aus den Angaben der Literatur ergibt sich aber noch eine andere interessante Frage: Sind die dort angegebenen voneinander abweichenden Schmelzpunkte des Carnaubawachs- und Bienenwachsalkohols nur Zufälligkeiten, vielleicht durch die verschiedenen Analytiker verursacht, oder handelt es sich etwa um zwei verschiedene Stoffe. Auch dieser Punkt bedurfte einer Klärung.

Stürcke hat den Melissylalkohol des Carnaubawachses, Schwalb den des Bienenwachses mit Kalikalk erhitzt und die sich entwickelnde Wasserstoffmenge gemessen. Auch hierbei ergab sich ein Unterschied, und zwar könnte man aus der Menge des festgestellten Wasserstoffs schließen, daß der Bienenwachsmelissylalkohol ein höheres Molekulargewicht als der Carnaubawachsmelissylalkohol besitzt. Weitere Angaben, be-

[1]) Diss., Technische Hochschule München 1916.

[2]) Vgl. auch Nafzger, Ann. Chem. 224, 225 u. 249; Schalseef, Ber. 9, 278 u. 1688.

sonders über die Natur dieser beiden Wachsmelissylalkohole, finden sich in der Literatur nicht, und wir haben nun versucht, auf diesen Feststellungen fußend, die beiden schon hervorgehobenen Fragen der Identität und der prozentischen Zusammensetzung nach Möglichkeit klarzustellen.

Zunächst wurden beide Alkohole aus den Naturprodukten hergestellt, deren Reinheit vorher analytisch ermittelt wurde. Die Gewinnungsweise war in beiden Fällen dieselbe und stützte sich in vielen Punkten auf das von Stürcke und Schwalb angegebene Verfahren. Der Gang der Darstellung ist kurz folgender:

Das Wachs wird verseift und aus der Seife mittels Petroläther die unverseifbaren Bestandteile, also im wesentlichen der Melissylalkohol, herausgelöst und dann durch Umkrystallisieren gereinigt.

Die hauptsächlichsten von uns angebrachten Änderungen des Stürckeschen Verfahrens waren nachstehende:

1. Die beim Abdestillieren des Alkohols durch oberflächliche Bildung von Gallerten entstehenden Schwierigkeiten wurden durch Einleiten von Wasserdampf behoben.

2. An Stelle des Gantterschen Apparates wurde ein auf dem Soxhletschen Prinzip beruhender, abgeänderter Apparat verwendet.

3. Nach dem fraktionierten Umlösen aus Petroläther wurde Xylol als letztes Lösungsmittel angewandt, das sich bei angestellten Versuchen hierfür als das beste Krystallisationsmittel erwies.

In folgendem sei nun zunächst der Gang der Untersuchung des Melissylalkohols aus Carnaubawachs geschildert.

In bezug auf die Gewinnung dieses Melissylalkohols sei noch erwähnt, daß bei der Trennung desselben ein bei 76° schmelzender Alkohol von der Formel $C_{27}H_{56}O$ erhalten wurde, der sich nach Schmelzpunkt und Analyse als mit einem von Stürcke[1]) beschriebenen Alkohol derselben Formel identisch erwies. Auch v. Pieverling[2]) hat einen Alkohol von dieser Zusammensetzung gefunden, doch gibt er den Schmp. 80° an.

[1]) Ann. Chem. 223, 298.
[2]) Ann. Chem. 183, 344.

Der von uns erhaltene reine Carnaubawachsmelissylalkohol hatte den Schmp. 87,5°. Dieser Schmelzpunkt liegt höher als der von den meisten Autoren angegebene und stimmt nahezu mit dem von Gascard[1]) gefundenen überein. Von diesem Alkohol wurden nun zunächst folgende Derivate hergestellt: Acetat, Benzoat, Phtalat, Monochloracetat, Phenylurethan, Chlorid, Bromid und Jodid.

Die Analysen sowohl des Melissylalkohols wie dieser Derivate sprechen alle für die Formel $C_{30}H_{61}OH$. Allerdings können sie, worauf auch schon in anderen Arbeiten hingewiesen worden ist, für die Formel allein nicht ausschlaggebend sein, weil der Unterschied in der prozentischen Zusammensetzung von $C_{30}H_{61}OH$ und $C_{31}H_{63}OH$ so geringfügig ist, daß er meistens innerhalb der Analysenfehlergrenzen liegt.

Da es nicht unmöglich erschien, daß die Melissylalkohole des Carnaubawachses und Bienenwachses im Verhältnis der Homologen zueinander stehen, so wurde der Melissylalkohol des Carnaubawachses, der nach unseren Analysen die geringere Anzahl Kohlenstoffatome besitzt, in eine Säure, die ein Kohlenstoffatom mehr hat als die Melissinsäure des Carnaubawachses, übergeführt. Diese Umwandlung wurde in der Weise vollzogen, daß zunächst das Nitril der Säure hergestellt und dieses dann verseift wurde. Die hierbei erhaltene Säure erwies sich nun tatsächlich identisch mit der Melissinsäure des Bienenwachses. Sowohl die Analysen der Bleisalze wiesen daraut hin als auch der Schmelzpunkt der Säure stimmte nahezu und der des Bleisalzes vollständig mit den entsprechenden Schmelzpunkten der Bienenwachsmelissinsäure überein und es war damit ein Beweis erbracht, daß die Melissinsäure des Bienenwachses und folglich auch der Melissylalkohol des Bienenwachses Homologe des Melissylalkohols und der Melissinsäure des Carnaubawachses sind.

Die hierauf durch Oxydation aus dem Carnaubawachsmelissylalkohol direkt hergestellte Melissinsäure zeigte denn auch einen anderen Schmelzpunkt, und ihre Analyse, sowie die ihres Bleisalzes sprach unzweideutig für die Formel $C_{30}H_{60}O_2$. Auch die Molekulargewichtsbestimmung durch Titration ergab

---

[1]) Journ. Pharm. Chim. 1893, 49.

ein mittleres Molekulargewicht von 454,4, ein Wert, der demnach gut mit der Formel $C_{30}H_{60}O_2$ übereinstimmt. Das Molekulargewicht für $C_{30}H_{60}O_2$ entspricht 452,5, das für $C_{31}H_{62}O_2$ entspricht 466,5. Dieses Resultat steht demnach nicht im Einklang mit dem von Popp gefundenen, der Säurezahlen angibt, die dem Molekulargewicht 466,5 nahe stehen.

Aus Bienenwachs, dessen Reinheit zunächst analytisch festgestellt worden war, wurde, wie schon hervorgehoben, in gleicher Weise Melissylalkohol hergestellt, wie vorher aus Carnaubawachs.

Dieser Bienenwachsmelissylalkohol unterschied sich im Äußern nicht von dem Carnaubawachsmelissylalkohol, doch wurde nur ein Schmp. von 85,5° erhalten. Auch von diesem Alkohol wurden die gleichen Derivate hergestellt wie vom Carnaubawachsmelissylalkohol. Auch hier sprechen die Analysen sowohl des Melissylalkohols wie seiner Derivate in allen Fällen für die Formel $C_{31}H_{63}OH$ für den Bienenwachsalkohol. Auch zeigte keines dieser Derivate denselben Schmelzpunkt wie die analogen Verbindungen des Carnaubawachsmelissylalkohols. Die ersteren schmelzen in allen Fällen tiefer. Die gleichen Verhältnisse konnten wir auch bei der Bienenwachsmelissinsäure feststellen. Sowohl die Analysen der freien Säure wie die ihres Bleisalzes sprechen für die Formel $C_{31}H_{62}O_2$, und als ganz besonderer Beweis für die Richtigkeit der Formel ist die Molekulargewichtsbestimmung der Melissinsäure durch Titration anzusehen. Der gefundene Wert betrug 469,7, während der theoretische Wert für die Formel $C_{31}H_{62}O_2$ 466,5 ist.

Auf Grund aller dieser Untersuchungsergebnisse darf also mit Sicherheit angenommen werden, daß der Melissylalkohol des Carnaubawachses und des Bienenwachses voneinander verschieden sind, und zwar besitzt der Melissylalkohol des Bienenwachses eine CH_2-Gruppe mehr als der des Carnaubawachses. Beide sind also Homologe derselben Reihe. Dem Melissylalkohol des Carnaubawachses kommt die Formel $C_{30}H_{61}OH$ und dem des Bienenwachses die Formel $C_{31}H_{63}OH$ zu.

Praktischer Teil.

1. Carnaubawachsmelissylalkohol.

Prüfung des verwendeten Carnaubawachses.

Das als Ausgangsmaterial dienende Wachs war bezogen von der Firma Caesar und Loretz in Halle. Es war hart und spröde, von muscheligem Bruch, gelblicher Farbe und schwachem, angenehmen Geruch. Der Schmelzpunkt betrug 83°. Es war löslich in siedendem Alkohol, Äther, Petroläther, Chloroform, Xylol, Amylalkohol, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. Beim Erkalten der Lösung schied es sich daraus sehr schnell wieder ab. Nur aus Benzol und Xylol erfolgte die Ausscheidung langsamer, ein Umstand, der das Benzol als Zusatz bei der Bestimmung der Verseifungszahl empfiehlt.

Säurezahl:

6,1606 g Wachs verbrauchten 1,94 ccm n/2-KOH.
S.-Z. = 8,86.

Die Bestimmung der Verseifungszahl wurde in der üblichen Weise durchgeführt, nur mit dem Unterschied, daß bei zwei Bestimmungen 20 ccm Benzol zugesetzt wurden. Dieser Benzolzusatz bewirkte, daß die Titration nicht bei Wassertemperatur, sondern bei ca. 50° ausgeführt werden konnte, ein Umstand, der die Ausführung der Bestimmung wesentlich erleichterte.

a) Verseifungszahl ohne Benzolzusatz.

1. 3,0643 g verbrauchten 7,62 ccm n/2-KOH.
V.-Z. = 69,63.

2. 2,7363 g verbrauchten 6,85 ccm n/2-KOH.
V.-Z. = 70,00.

b) Verseifungszahl mit Benzolzusatz.

1. 2,7065 g verbrauchten 6,67 ccm n/2-KOH.
V.-Z. = 69,0.

2. 3,2430 g verbrauchten 8,10 ccm n/2-KOH.
V.-Z. = 69,9.

Bei der Herstellung des Melissylalkohols durch Verseifung größerer Mengen Carnaubawachs wurde aber der Benzolzusatz unterlassen, da er ungünstig auf das Trocknen der Seife einwirkt.

Die Jodzahl nach Hübl ergab folgende Werte:

1. 1,3690 g Wachs addierten Halogen, entsprechend 15,4 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$-Lösung.

   Jodzahl = 14,1.

2. 0,9874 g Wachs addierten Halogen, entsprechend 10,45 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$-Lösung.

   Jodzahl = 14,0.

Aus diesen Prüfungsergebnissen geht hervor, daß das als Ausgangsmaterial benutzte Carnaubawachs einwandfrei war.

Darstellung des Melissylalkohols aus Carnaubawachs.

100 g Wachs wurden mit einer Lösung von 38 g Natriumhydroxyd in 70 g Wasser und 300 ccm Alkohol 8 Stunden unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbade gekocht. Der Alkohol wurde mit Wasserdampf abgetrieben, die Seife in kalte konzentrierte Kochsalzlösung gegossen, dann durch ein Tuch gepreßt und nach dem Trocknen in einem auf dem Soxhletschen Prinzip beruhenden Apparat mit Petroläther extrahiert. Im Anfang wurde nach 4 Stunden, später nach 8 Stunden die Extraktion unterbrochen und die Menge, sowie Schmelzpunkt des gelösten Anteils bestimmt, um festzustellen, ob bei der Petrolätherextraktion ein einheitliches Material, also nur Melissylalkohol erhalten wird. Mit Ausnahme der ersten beiden Fraktionen, deren Schmelzpunkt wesentlich von den anderen abweicht, wurde von der dritten Fraktion ab nur Melissylalkohol erhalten, der nur noch einige Verunreinigungen enthielt. Außerdem wurden die ersten und letzten Fraktionen auf die Gegenwart von unverseiften Estern durch Bestimmung der Verseifungszahl untersucht. Die Verseifungszahl überschritt 1 in keinem Fall; verseifbare Anteile waren daher im Petrolätherauszug nicht mehr vorhanden.

Die Untersuchung der Fraktionen mit niederem Schmelzpunkt durch Behandeln mit siedendem Petroläther ergab außer einem nicht näher bestimmbaren Harz die Gegenwart eines Alkohols vom Schmp. 76° und der Formel $C_{27}H_{56}O$, wie aus folgender Analyse hervorgeht:

0,3043 g gaben 0,9126 g CO_2 und 0,3895 g H_2O.

Berechnet für $C_{27}H_{56}O$:		Gefunden:
C	81,73	81,79 %
H	14,23	14,32 „ .

Die erhaltene Verbindung kann somit als identisch mit dem von Stürcke in Carnaubawachs gefundenen Alkohol betrachtet werden, dessen Schmelzpunkt ebenfalls 76° beträgt, und dessen Elementaranalyse auch der Formel $C_{27}H_{56}O$ entspricht. Die bei 87° schmelzenden Anteile des Petrolätherextraktes waren einheitlich, da sie in keiner Weise mehr durch Umkrystallisieren ihren Schmelzpunkt änderten. Auch durch Umschmelzen über Wasser blieb der Schmelzpunkt derselbe. Es handelte sich also um reinen Melissylalkohol.

Der so erhaltene Melissylalkohol ist ein rein weißes, feinkrystallinisches Pulver ohne Geruch und Geschmack. Es löst sich in der Hitze in den meisten organischen Lösungsmitteln, scheidet sich aber aus diesen beim Abkühlen wieder aus. Vollkommen bleibt es nur in Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Der Schmelzpunkt betrug 87,5°. Die Elementaranalyse lieferte die Werte:

0,2012 g gaben 0,6049 g CO_2 und 0,2570 g H_2O.

Berechnet für $C_{30}H_{61}OH$:	$C_{31}H_{63}OH$:	Gefunden:
C 82,10	82,21	82,00 %
H 14,25	14,25	14,29 „ .

Zur Gewinnung einer größeren Menge Melissylalkohol wurde in der gleichen Weise verfahren, nur mußte in Ermangelung des Pethroläthers Äthyläther als Extraktionsmittel genommen werden. Jedoch zeigte sich dabei kein Unterschied in dem erhaltenen Produkt, und der Äthyläther bewährte sich ebensogut wie der Petroläther.

Derivate des Carnaubawachsmelissylalkohols.

1. Melissylacetat.

1 g Melissylalkohol wurde mit 7 g Essigsäureanhydrid 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, ohne daß eine Veränderung eintrat. Beim Hinzufügen nur eines Tropfen konzentrierter Schwefelsäure[1]) zum erkalteten Gemisch trat Er-

[1]) Franchimont, Compt. rend. 89, 711.

wärmung ein, und am Boden des Kölbchens setzte sich eine gelblich weiße Substanz ab. Sie wurde an der Saugpumpe abfiltriert, mit sehr viel Wasser nachgewaschen, auf Ton getrocknet und aus Äther umkrystallisiert. Es resultierten so seidenglänzende Schüppchen vom Schmp. 74°.

0,1695 g gaben 0,4971 g CO_2 und 0,2044 g H_2O.

Berechnet für	$C_{32}H_{64}O_2$:	$C_{33}H_{66}O_2$:	Gefunden:
C	79,92	80,08	79,98 %
H	13,42	13,45	13,49 „ .

2. Melissylbenzoat.

Die Schotten-Baumannsche Reaktion ließ sich in der gewöhnlichen Weise mit Benzoylchlorid und Kalilauge nicht durchführen. Rascher kommt man aber zum Ziel bei Anwendung von Pyridin als Kondensationsmittel.[1])

Die Arbeitsweise war folgende:

1 g Melissylalkohol wurde in ca. 10 g Pyridin gelöst und tropfenweise Benzoylchlorid zugefügt. Der beim Erkalten sich ausscheidende Ester wurde mit verdünnter Sodalösung gewaschen und auf Ton getrocknet. Nach dem Umlösen aus Alkohol hatte er den Schmp. 69,5°.

0,2005 g gaben 0,6006 g CO_2 und 0,2190 g H_2O.

Berechnet für	$C_{37}H_{60}O_2$:	$C_{38}H_{62}O_2$:	Gefunden:
C	81,84	81,94	81,70 %
H	12,26	12,31	12,22 „ .

3. Melissylphtalat.

1 g Melissylalkohol wurde mit 1 g feingepulvertem Phtalsäureanhydrid[2]) und 20 ccm Benzol 2 Stunden am Rückflußkühler erwärmt, wobei eine krystallinische Ausscheidung eintrat. Aus dem Reaktionsgemisch wurde mit verdünnter Sodalösung das überschüssige Anhydrid weggenommen. Auf Ton getrocknet und aus Petroleumbenzin umkrystallisiert, hatte der Ester den Schmp. 82°.

Auch mittels Pyridin konnte die Kondensation bewerkstelligt werden.

---

[1]) Denninger, Rec. trav. chim. 28, 1322, 1895.

[2]) Stephan, dies. Journ. [2] 60, 248.

0,2230 g gaben 0,6611 g CO_2 und 0,2522 g H_2O.

Berechnet für $C_{60}H_{120}O_2$:	$C_{70}H_{130}O_4$:	Gefunden:
C 81,04	81,16	80,85 %
H 12,61	12,56	12,65 „ .

4. Melissylmonochloracetat.

1 g Melissylalkohol und 1 g Monochloressigsäure wurden in 20 ccm Benzol gelöst, und in die heiße Lösung ein Strom trockenen Salzsäuregases bis zur Sättigung geleitet. Der Ester schied sich dabei in Krystallen ab, welche nach dem Umkrystallisieren aus Äther und Petroleumbenzin den Schmp. 79,5° zeigten.

0,2139 g gaben 0,0597 g AgCl.

Berechnet für $C_{32}H_{63}O_2Cl$:	$C_{33}H_{65}O_2Cl$:	Gefunden:
Cl 6,88	6,70	6,90 % .

5. Melissylphenylurethan.

2 g Melissylalkohol wurden im Wassertrockenschrank geschmolzen, 2 g Phenylisocyanat[1]) zugegeben, durchgemischt und kurze Zeit auf 100° erwärmt. Unter fortwährendem Rühren wurde erkalten gelassen und aus der Reaktionsmasse mit kaltem Äther das überschüssige Phenylisocyanat entfernt. Der Ester erhielt nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 98°.

0,3824 g gaben 8,80 ccm N bei 22° und 753 mm.

Berechnet für $C_{37}H_{67}O_2N$:	$C_{38}H_{69}O_2N$:	Gefunden:
N 2,52	2,46	2,64 % .

6. Melissylchlorid.

1 g Melissylalkohol wurde mit 0,5 g Phosphorpentachlorid im zugeschmolzenen Rohr 4 Stunden auf 100° erhitzt und die Reaktionsmasse bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit Wasser gekocht. Nach dem Abfiltrieren wurde sie in Alkohol gelöst und aus Äther umkrystallisiert. Sie schmolz dann bei 67°.

0,2660 g gaben 0,0827 g AgCl.

Berechnet für $C_{30}H_{61}Cl$:	$C_{31}H_{63}Cl$:	Gefunden:
Cl 7,76	7,53	7,67 % .

[1]) Tessmer, Ber. 18, 969 (1885).

7. Melissylbromid.

1 g Melissylalkohol wurde mit rotem Phosphor in einem Paraffinbad geschmolzen und tropfenweise Brom zugefügt. Es trat eine sehr stürmische Reaktion ein, und die Schmelze färbte sich braun. Nach dem Aufhören der Gasentwicklung wurde die erkaltete Masse mit Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgekocht, der Rückstand in siedendem Alkohol gelöst und aus Äther umkrystallisiert. Schmp. 68°.

0,1980 g gaben 0,0737 g AgBr.

Berechnet für $C_{30}H_{61}Br$:	$C_{31}H_{63}Br$:	Gefunden:
Br 15,95	15,51	15,84 % .

8. Melissyljodid.

1 g Melissylalkohol wurde mit rotem Phosphor auf 120° erhitzt und vorsichtig Jod eingetragen, so daß die Temperatur 140° nicht überstieg. Der Jodzusatz wurde fortgesetzt, bis dauernd violette Dämpfe sich entwickelten und die Schmelze rotbraun blieb. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgekocht, mit siedendem Alkohol das Jodid gelöst und aus Äther umkrystallisiert. Schmp. 69,5°.

0,2259 g gaben 0,0956 g AgJ.

Berechnet für $C_{30}H_{61}J$:	$C_{31}H_{63}J$:	Gefunden:
J 23,10	22,57	22,86 % .

Überführung in die Säure von der Formel $C_{31}H_{62}O_2$.

5 g Jodid wurden mit einer alkoholischen Lösung von Cyankalium mehrere Tage auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde der Rückstand mit Wasser ausgekocht und in Benzol umgelöst. Die getrocknete Masse hatte den Schmp. 75°.

0,2403 g gaben 5,68 ccm N bei 24° und 753 mm.

Berechnet für $C_{30}H_{61}CN$:	$C_{31}H_{63}CN$:	Gefunden:
N 3,13	3,04	2,69 % .

Der gefundene niedere Stickstoffgehalt zeigt, daß es auf diese Weise nicht möglich ist, ein ganz reines Nitril zu erhalten, wahrscheinlich infolge der hydrolytischen Spaltung des Cyankaliums, indem das dabei gebildete Kaliumhydroxyd ver-

seifend auf das Nitril einwirkt. Um Substanzverluste zu vermeiden, wurde daher das letztere nicht isoliert, sondern das erhaltene Produkt direkt auf die Säure verarbeitet und zwar folgendermaßen:

Das Nitril wurde 4 Stunden mit alkoholischem Kali am Rückflußkühler gekocht, die Lösung mit Bleiacetat versetzt, wobei eine Fällung eintrat und der entstandene Niederschlag im Heißwassertrichter filtriert; im Filtrat konnte keine Fällung mehr mit Bleiacetat erzielt werden. Der Niederschlag auf dem Filter (Schmp. 113°) wurde mit alkoholischer Schwefelsäure zersetzt. Im Filtrat schied sich die Säure wieder gallertartig aus. Eine getrocknete Probe hatte den Schmp. 87°. Die Säure wurde abermals in heißem Alkohol gelöst und mit Bleiacetat gefällt. Das mehrmals mit heißem Alkohol ausgewaschene Bleisalz hatte nach dem Trocknen den Schmp. 114°: Allerdings war die Ausbeute so gering, daß die Gewinnung der freien Säure aus dem Salz nicht mehr möglich war; denn zur Herstellung dieser Fettsäure mit einwandfreiem Schmelzpunkt sind infolge des notwendigen Umkrystallisierens ziemlich große Mengen nötig.

0,1993 g gaben 0,4780 g CO_2, 0,1930 g H_2O und 0,0399 g PbO.

Ber. für	$(C_{30}H_{59}O_2)_2Pb$:	$(C_{31}H_{61}O_2)_2Pb$:	Gefunden:
C	64,88	65,38	65,43 %
H	10,71	10,80	10,83 „
Pb	18,64	18,18	18,12 „ .

Oxydation des Carnaubawachsmelissylalkohols zu Melissinsäure.

Die Oxydation wurde nach dem von Brodie[1]) zuerst angewandten, von Hell und Buisine[2]) verbesserten Verfahren durchgeführt.

10 g Melissylalkohol wurden mit 10 g Kaliumhydroxyd zusammengeschmolzen, die Schmelze fein gepulvert und mit der vierfachen Menge Natronkalk gut gemischt. Eine an einem Ende zugeschmolzene Röhre wurde zunächst mit einer 5 cm langen Schicht Natronkalk, dann mit dem Gemenge Melissylalkohol + Kaliumhydroxyd und endlich nochmals mit einer

[1]) Ann. Chem. 71, 149. [2]) Ann. Chem. 223, 269.

5 cm langen Schicht Natronkalk beschickt. Die Röhre wurde in einem Bombenofen unter Luftabschluß langsam auf 300° erwärmt und so lange auf dieser Temperatur gehalten, bis keine Wasserstoffentwicklung mehr bemerkbar war. Den Röhreninhalt extrahierte man darauf in einem Soxhletapparat mehrere Tage mit Äther, wobei eine wesentliche Menge, ungefähr 3 g unveränderter Melissylalkohol, in Lösung ging. Die entstandene Natronkalkseife wurde durch mehrmaliges Abdampfen mit konzentrierter Salzsäure zersetzt und jedesmal aus dem Trockenrückstand die entstandene Melissinsäure mit Petroleumbenzin herausgelöst. Auf diese Weise konnte die vollständige Zersetzung der Salze wesentlich erleichtert werden. Darauf wurde die erhaltene feinkrystallinische Melissinsäure in siedendem Alkohol gelöst und mit einer heißen alkoholischen Lösung von Bleiacetat in zwei Fraktionen gefällt. Die mit heißem Alkohol ausgewaschenen Niederschläge hatten nach dem Trocknen den Schmp. 118°, unterschieden sich also nicht voneinander. Der Bleigehalt wurde durch Zersetzen des Salzes mit alkoholischer Schwefelsäure ermittelt.

0,2520 g gaben 0,0692 g $PbSO_4$.

Ber. für	$(C_{30}H_{59}O_2)_2Pb$:	$(C_{31}H_{61}O_2)_2Pb$:	Gefunden:
Pb	18,64	18,18	18,75 %.

Das Bleisalz ist unlöslich in kochendem Alkohol und Äther, schwer löslich in heißem Benzol und löst sich in kochendem Toluol und Eisessig.

Aus dem Filtrat des Bleisulfatniederschlages schied sich beim Erkalten die freie Melissinsäure gallertartig ab. Nach dem Verjagen des Alkohols durch Kochen mit Wasser wurde die Säure aus Benzol umkrystallisiert und ein krystallinisches Pulver vom Schmp. 90,0° erhalten. Es war in siedendem Alkohol, Benzol, Amylalkohol und Tetrachlorkohlenstoff löslich, dagegen löste es sich schwer in heißem Äther. Aus der Lösung in Tetrachlorkohlenstoff schied es sich auch beim Erkalten nicht aus.

0,1981 g gaben 0,5772 g CO_2 und 0,2355 g H_2O.

Berechnet für	$C_{30}H_{60}O_2$:	$C_{31}H_{62}O_2$:	Gefunden:
C	79,56	79,74	79,49 %
H	13,36	13,39	13,30 „ .

Molekulargewichtsbestimmung der Melissinsäure durch Titration.

Die Titration wurde mit ca. n/20-alkoholischer Kalilauge ausgeführt (Indikator Phenolphtalein). Als Lösungsmittel diente ein Gemisch von gleichen Teilen Äthylalkohol und frisch destilliertem Amylalkohol.

I. 0,6994 g Melissinsäure verbrauchten 30,98 ccm n/20-KOH.
II. 0,4183 g „ „ 18,29 ccm n/20-KOH.

Es berechnen sich aus diesen Versuchen folgende Molekulargewichte:

Aus I: 451,6; aus II: 457,3.

Es entspricht

der Formel $C_{30}H_{60}O_2$ das Molekulargewicht 452,5,
„ „ $C_{31}H_{62}O_2$ „ „ 466,5.

2. Bienenwachsmelissylalkohol.

Das zur Herstellung des Melissylalkohols verwendete Wachs war direkt von einem zuverlässigen Imker bezogen worden. Es entsprach in allen Punkten den Anforderungen des deutschen Arzneibuches V.

In einem Versuch wurde zunächst festgestellt, daß sowohl der alkohollösliche Teil wie der alkoholunlösliche Teil des Wachses Melissylalkohol enthält. Die Arbeitsweise war folgende:

100 g Wachs wurden dreimal mit je 500 ccm 93 prozent. Alkohol ausgekocht und der alkohollösliche, sowie der alkoholunlösliche Anteil gesondert verseift. Zur Verseifung wurde der alkoholunlösliche Teil mit 300 ccm alkoholischer, ca. normaler Natronlauge, der alkohollösliche Teil mit 200 ccm dieser Lösung auf dem Wasserbade 2 Stunden gekocht und durch einen Heißwassertrichter filtriert. In den Seifengallerten wurde das überschüssige Natron durch Einleiten von Kohlendioxyd neutralisiert und der Alkohol mit Wasserdampf verjagt. Die getrocknete Seife wurde in Soxhletapparaten mit Äther extrahiert und die Ätherauszüge in der beim Carnaubawachs geschilderten Weise fraktioniert, wobei jedoch statt des Petroläthers Äthyläther verwendet wurde.

Aus den erhaltenen Fraktionen wurde in derselben Weise, wie beim Carnaubawachs, Melissylalkohol gewonnen. Im Aussehen und Löslichkeit unterschied sich der gewonnene Melissylalkohol nicht vom Carnaubawachsmelissylalkohol, aber sein Schmelzpunkt war auf keine Weise über 85,5° zu erhöhen.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werte:

0,1305 g gaben 0,3935 g CO_2 und 0,1668 g H_2O.

	Berechnet für $C_{30}H_{61}OH$:	$C_{31}H_{63}OH$:	Gefunden:
C	82,10	82,21	82,23 %
H	14,25	14,25	14,30 „ .

Derivate des Bienenwachsmelissylalkohols.

Die Darstellung derselben geschah in der gleichen Weise wie die der entsprechenden Derivate des Carnaubawachsmelissylalkohols. Im Aussehen und in der Löslichkeit der erhaltenen Produkte konnte kein Unterschied von letzteren festgestellt werden. Wohl aber zeigten sich in der Höhe des Schmelzpunktes und den Resultaten der Elementaranalyse bemerkenswerte Unterschiede.

1. Melissylacetat.

Schmp. 70°.

0,1193 g gaben 0,3503 g CO_2 und 0,1441 g H_2O.

	Berechnet für $C_{32}H_{64}O_2$:	$C_{33}H_{66}O_2$:	Gefunden:
C	79,92	80,08	80,07 %
H	13,42	13,45	15,51 „ .

2. Melissylbenzoat.

Schmp. 66°.

0,1858 g gaben 0,5584 g CO_2 und 0,2055 g H_2O.

	Berechnet für $C_{37}H_{60}O_2$:	$C_{38}H_{68}O_2$:	Gefunden:
C	81,84	81,94	81,97 %
H	12,26	12,31	12,35 „ .

3. Melissylphtalat.

Schmp 81,5°.

0,1508 g gaben 0,4490 g CO_2 und 0,1715 g H_2O.

	Berechnet für $C_{68}H_{126}O_4$:	$C_{70}H_{130}O_4$:	Gefunden:
C	81,04	81,16	81,20 %
H	12,61	12,66	12,72 „ .

4. Melissylmonochloracetat.

Schmp. 74°.

0,2307 g gaben 0,0621 g AgCl.

Berechnet für $C_{32}H_{63}O_2Cl$:	$C_{33}H_{65}O_2Cl$:	Gefunden
Cl 6,88	6,70	6,65 % .

5. Melissylphenylurethan.

Schmp. 96°.

0,3596 g gaben 7,64 ccm N bei 22° und 751 mm.

Berechnet für $C_{37}H_{67}O_2N$:	$C_{38}H_{69}O_2N$:	Gefunden:
N 2,52	2,46	2,43 % .

6. Melissylchlorid.

Schmp. 65°.

0,1597 g gaben 0,0478 g AgCl.

Berechnet für $C_{30}H_{61}Cl$:	$C_{31}H_{63}Cl$:	Gefunden:
Cl 7,76	7,53	7,40 % .

7. Melissylbromid.

Schmp. 67°.

0,1262 g gaben 0,0464 g AgBr.

Berechnet für $C_{30}H_{61}Br$:	$C_{31}H_{63}Br$:	Gefunden:
Br 15,95	15,51	15,65 % .

8. Melissyljodid.

Schmp. 68°.

0,2529 g gaben 0,1059 g AgJ.

Berechnet für $C_{30}H_{61}J$:	$C_{31}H_{63}J$:	Gefunden:
J 23,14	22,57	22,62 % .

Oxydation des Bienenwachsmelissylalkohols zu Melissinsäure.

Schmp. 88,5°.

0,1522 g gaben 0,4453 g CO_2 und 0,1827 g H_2O.

Berechnet für $C_{30}H_{60}O_2$:	$C_{31}H_{62}O_2$:	Gefunden:
C 79,56	79,74	79,80 %
H 13,36	13,39	13,43 „ .

Bleisalz der Melissinsäure.

Schmp. 115°.

0,2851 g gaben 0,0760 g $PbSO_4$.

Berechnet für	$C_{60}H_{118}O_4Pb$:	$C_{62}H_{122}O_4Pb$:	Gefunden:
Pb	18,64	18,18	18,20 % .

Molekulargewichtsbestimmung der Melissinsäure durch Titration.

Die Ausführung war dieselbe, wie sie auf S. 308 beschrieben ist.

10 ccm alkohol. ca. n/20-Lauge = 8,130 n/20-Lauge (gegen Bernsteinsäure eingestellt).

I. 0,5148 g verbrauchten 27,17 ccm ca. n/20-KOH.
Molekulargewicht 466,2.

II. 0,9202 g verbrauchten 48,20 ccm ca. n/20-KOH.
Molekulargewicht 469,7.

Berechnetes Molekulargewicht für:

$C_{30}H_{60}O_2$: 452,5
$C_{31}H_{62}O_2$: 466,5.

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Upsala.

Mikroanalytische Bestimmung von Kohlendioxyd und Wasser in der Gesteinsanalyse;

von

G. Karl Almström.

(Eingegangen am 30. Juni 1919.)

Es lag die Aufgabe vor, Kohlendioxyd in Skapolithen zu bestimmen, die nur mittels schwerer Flüssigkeiten aus den Gesteinen isoliert werden konnten und deshalb in sehr spärlicher Menge zu meiner Verfügung standen. Von den üblichen Methoden der Kohlendioxydbestimmung konnte nur die von Vesterberg[1]) in Frage kommen. Dieses Verfahren erlaubt eine genaue Kohlendioxydbestimmung in den Gesteinen, die durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure vollständig zersetzt werden. Ist das Mineral gegen Chlorwasserstoffsäure, wie die Skapolithe, ziemlich beständig, so muß man, um das Kohlendioxyd vollständig auszutreiben, die Zersetzung durch eine Mischung von Chlor- und Fluorwasserstoffsäure vornehmen. Wegen der Einwirkung der Fluorwasserstoffsäure wird indessen die Apparatur schnell zerstört. Zwar erfordert Vesterbergs Methode keine größeren Materialmengen. Die notwendige Menge konnte aber bei den erwähnten Skapolithen nur mit großen Schwierigkeiten beschafft werden. Dies veranlaßte mich, zu versuchen, die Analysen „mikroanalytisch" auszuführen.

Unter Verwendung der Preglschen[2]) Apparatur für Elementaranalyse konnte man voraussichtlich sowohl Kohlendioxyd wie Wasser gleichzeitig bestimmen. Auch ließ sich die Analyse

[1]) Z. f. physik. Chem. 70, 551 (1910).

[2]) Fritz Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse, Berlin, Julius Springer, 1917.

wohl in der gleichen Weise durchführen, wie sie Pregl für die Alkalisalze der organischen Säuren vorschreibt: durch Erhitzen mit Kaliumbichromat. Als Versuchssubstanz wurde reiner Kalkspat aus Island gewählt. Bei dieser Analyse waren störende Einflüsse von Halogen u. dgl. ausgeschlossen, auch eine Oxydation kam dabei nicht in Frage. Die Analyse wurde deshalb in einem leeren Preglschen Verbrennungsrohre unter Durchleiten von Luft ausgeführt. Um größere Genauigkeit zu erhalten, wurde eine größere Materialmenge, 20—30 mg, in das Platinschiffchen eingewogen und das Schiffchen nachher mit Kaliumbichromat gefüllt (0,2—0,3 g). Nach der Einführung des Schiffchens in das getrocknete Verbrennungsrohr wurde zwecks nochmaligem Trocknen während 30 Minuten trockene Luft durchgeleitet, und dann die gewogenen Absorptionsapparate zugeschaltet. Unter fortgesetztem Durchleiten von Luft (etwa 4 ccm in der Minute) wurde das Schiffchen mit der Bunsenflamme zuerst vorsichtig, dann bis zum vollen Glühen erhitzt, wobei die Temperatursteigerung so geleitet wurde, daß ein Aufhören des Gasstromes im Blasenzähler nie eintrat. Wenn die Masse im Schiffchen ruhig schmolz und demgemäß kein Kohlendioxyd mehr entwich, wurde das Erhitzen im Luftstrome noch 15 Minuten fortgesetzt und die Absorptionsapparate alsdann in der von Pregl angegebenen Weise zur Wägung vorbereitet.

Kalkspat aus Island: 22,59 mg gaben 9,90 mg CO_2 u. 0,06 mg H_2O.

Berechnet für $CaCO_3$:		Gefunden:
CO_2	43,94	43,83 %
H_2O	0,00	0,26 „ .

Versuche, dieses Verfahren bei der Analyse von Skapolith zu verwenden, gaben Kohlendioxydwerte, die zu niedrig waren. Das Kaliumbichromat bewirkt nicht völlige Zersetzung bei der Temperatur des erweichenden Verbrennungsrohres, und bei der Auflösung der Schmelze in Wasser blieb unaufgeschlossenes Mineralpulver zurück. Es mußte demgemäß ein anderes Aufschließungsmittel ausfindig gemacht werden, das hinreichend niedrig schmilzt und bei der in Frage kommenden Temperatur das Mineral vollständig zersetzt. Wasserfreier Borax vom Schmp. 878° kann hier nicht verwandt werden. Ein geeignetes Aufschließungsmittel wurde im Vanadinpentoxyd gefunden. Es

schmilzt bei 658°, die Schmelze ist leicht beweglich, eine starke Säure und gibt mit den meisten Stoffen leicht schmelzbare Verbindungen. Wasserfreies Vanadinpentoxyd kann durch Schmelzen des Oxyds oder des Ammoniumvanadats erhalten werden. Das so bereitete Oxyd wird grob gepulvert, bis 300° erhitzt und in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt.

Die Skapolithe enthalten kleine Mengen von Halogen und Schwefel, deren störender Einfluß nach Pregl durch bis auf 176° erhitzte Bleisuperoxyd–Silberfüllung eliminiert wurde. Unter Zusatz von 0,2—0,3 g Vanadinpentoxyd wurden einerseits zwei Proben von Skapolith analysiert, deren Zusammensetzungen durch Untersuchung von geschickten Analytikern bekannt waren, andererseits auch zwei Proben von wasserhellem Kalkspat aus Island:

Skapolith aus Nautanen: 26,15 mg gaben 0,74 mg CO_2 und 0,10 mg H_2O.

	Gefunden:	Mauselius fand:
CO_2	2,83	2,81 %
H_2O	0,38	0,20 „ .

Skapolith aus Waldviertel: 25,90 mg gaben 1,20 mg CO_2 u. 0,19 mg H_2O.

	Gefunden:	Sundius fand:
CO_2	4,63	4,42 4,53 %
H_2O	0,73	0,23 % .

Kalkspat: 30,85 mg gaben 13,60 mg CO_2 und 0,28 mg H_2O.

Berechnet für $CaCO_3$:		Gefunden:
CO_2	43,94	44,08 %
H_2O	0,00	0,91 „ .

Kalkspat: 27,97 mg gaben 12,30 mg CO_2 und 0,18 mg H_2O.

Berechnet für $CaCO_3$:		Gefunden:
CO_2	43,94	43,98 %
H_2O	0,00	0,71 „ .

Die Analysen bestätigen die Genauigkeit der Methode betreffs der Kohlendioxydbestimmung. Bei der Wasserbestimmung fallen die Zahlen immer zu hoch aus, weil es nicht gelingt, weder das Kaliumbichromat, noch das Vanadinpentoxyd so wasserfrei zu erhalten, daß die angewandte Menge von 0,2 bis 0,3 g nicht einen Fehler von bzw. 0,06 und 0,10—0,28 mg bewirkt. Bei der Elementaranalyse der Alkalisalze nach Pregl verwendet man nur 0,01—0,02 g Kaliumbichromat, weshalb der Fehler hier völlig bedeutungslos wird.

Die Kohlendioxydbestimmung gestaltet sich demgemäß folgendermaßen: Die Absorptionsapparate werden zur Wägung vorbereitet, das mit Silber und Bleisuperoxyd beschickte Verbrennungsrohr eine Viertelstunde im Luftstrome getrocknet, 20—30 mg des Minerals in das Platinschiffchen eingewogen, 0,2—0,3 g Vanadinpentoxyd zugegeben, das Schiffchen in das Verbrennungsrohr eingeführt, die Absorptionsapparate gewogen und zugeschaltet. Allmählich erhitzt man im Luftstrome das Schiffchen, bis die Masse ruhig schmilzt, was nach einer Viertelstunde der Fall ist. Noch 15 Minuten fährt man mit dem Durchleiten von Luft fort. Die Absorptionsapparate werden dann abgeschaltet und zur Wägung vorbereitet. Die ganze Analyse kann in $1^1/_4$ Stunden ausgeführt werden.

Bei diesen Analysen kommt es oft vor, daß das Schiffchen von dem herumfließenden Vanadinpentoxyd an das Verbrennungsrohr festgeschmolzen wird. Durch Erhitzen des Rohres und gleichzeitiges Ziehen mit einem Häkchen in der Öse des Schiffchens wird es dann leicht entfernt. Man reinigt das Schiffchen durch Eintauchen in schmelzendes Natriumcarbonat und nachheriges Auskochen mit Salpetersäure (Chlorwasserstoffsäure entwickelt Chlor mit Vanadinpentoxyd). Eben weil das Vanadinpentoxyd herumfließen kann und das Verbrennungsrohr dadurch beschädigt wird, ist es unzweckmäßig, die ganze Pregl'sche „Universalfüllung" zu verwenden.

Die Ungenauigkeit der Wasserbestimmung nach dieser Methode veranlaßte mich, nach einem anderen Verfahren zu suchen. Voraussichtlich konnte die Methode von Penfield[1]) mit mikroanalytischer Materialmenge angewandt werden. Ich fertigte „Mikropenfieldröhrchen" an. Sie waren aus schwer schmelzbarem Glas, in einer Länge von 15 cm und etwa 4 mm lichter Weite, in der Mitte und an dem geschlossenen Ende kugelförmig erweitert. Zum Einfüllen der Substanz diente ein dünnes, trichterförmig erweitertes Rohr. Als Handhabe für die Manipulierung des Penfieldröhrchens und zugleich als Verschluß desselben wandte ich ein kurzes, in der Mitte mit einer Verdickung versehenes Glasstäbchen an.

Das Penfieldröhrchen wurde durch Erhitzen mit der

[1]) Z. f. anorg. Chem. 7, 22 (1894).

Bunsenflamme entwässert. Nach dem Erkalten wurde die Handhabe in das Röhrchen eingeführt und dieses zuerst mit feuchtem Flanell, dann mit Rehleder abgewischt und nach 15 Minuten gewogen. Bei dem Manipulieren mit dem Röhrchen wurde es niemals mit der Hand berührt; das Glasstäbchen diente als Handhabe. Nach dem Anbringen des Röhrchens an der Wage wurde die Handhabe entfernt. Mit Hilfe der Handhabe wurde das Röhrchen dann in ein trockenes Becherglas gebracht, das Mineralpulver durch den Einfülltrichter zugegeben und das Röhrchen ohne besondere Vorbereitung aufs neue gewogen. Nachher wurde die Handhabe in das Röhrchen eingeführt und das Mineral heftig geglüht. Nach dem Erkalten wurde das Röhrchen in gewöhnlicher Weise zur Wägung vorbereitet und nach 15 Minuten gewogen. Alsdann wurde es ohne verschließende Handhabe durch mehrmaliges Ausglühen von dem gebildeten Wasser befreit und nach dem Erkalten und der Vorbereitung zur Wägung nach 15 Minuten gewogen. Die Wägungen ergaben die Materialmenge, die Gewichtsabnahme des Minerals beim Glühen und endlich auch die Wassermenge. Die folgenden Analysen zeigen die Anwendbarkeit der Methode.

Wasserheller Gips: 59,14 mg gaben 12,33 mg H_2O und 12,36 mg Gewichtsverlust.

Berechnet für $CaSO_4 + 2H_2O$:		Gefunden:	Glühverlust:
H_2O	20,93	20,86	20,90 %.

Wasserheller Gips aus Wiesloch: 89,28 mg gaben 18,71 mg H_2O und 18,77 mg Glühverlust.

Berechnet für $CaSO_4 + 2H_2O$:		Gefunden:	Glühverlust:
H_2O	20,93	20,96	21,02 %.